

明 細 書

イミド樹脂、並びにその製造方法及び利用

技術分野

- [0001] 本発明は、透明性・耐熱性に優れ、光学的用途に好適なイミド樹脂、並びにその製造方法及び利用に関する。

背景技術

- [0002] 近年、電子機器はますます小型化し、ノートパソコン、携帯電話、携帯情報端末などに代表されるように、軽量・コンパクトという特長を生かし、多様な用途で用いられるようになってきている。一方、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイなどのフラットパネルディスプレイの分野では画面の大型化に伴う重量増を抑制することも要求されている。
- [0003] 上述のような電子機器をはじめとする、透明性が要求される用途においては、従来ガラスが使用されていた部材を透明性が良好な樹脂へ置き換える流れが進んでいる。
- [0004] ポリメタクリル酸メチル(ポリメチルメタクリレート)を代表とする種々の透明樹脂は、ガラスと比較して成形性、加工性が良好で、割れにくい、さらに軽量、安価という特徴などから、液晶ディスプレイや光ディスク、ピックアップレンズなどへの展開が検討され、一部実用化されている。
- [0005] 自動車用ヘッドランプカバーや液晶ディスプレイ用部材など、用途の展開に従って、透明樹脂は透明性に加え、耐熱性も求められるようになってきている。ポリメタクリル酸メチルやポリスチレンは透明性が良好であり、価格も比較的安価である特徴を有しているものの、耐熱性が低いため、このような用途においては適用範囲が制限される。
- [0006] ポリメタクリル酸メチルの耐熱性を改善する方法として、メタクリル酸メチルとシクロヘキシルマレイミドを共重合させる方法が実用化されている。ただし、当該方法によれば、高価なモノマーであるシクロヘキシルマレイミドを用いるために、耐熱性を向上させようとするほど得られる共重合体が高価になるという課題がある。
- [0007] 一方、押出機中、アクリル系樹脂を一級アミンで処理することにより、メチルエステル

基をイミド化させてイミド系樹脂を得ることが提案されている(米国特許4、246、374号、米国特許4、727、117号、米国特許4、954、574号、米国特許5、004、777号、米国特許5、264、483号)。また、これらの中で、アクリル系樹脂として、メタクリル酸メチルースチレン共重合体を用いた例も報告されている。これらの樹脂は透明性や耐熱性が良好であると記載されている。

[0008] しかし、これらの方法で得られた樹脂は、非常に脆いために、二次加工性(耐折曲げ性)に劣る課題がある。

[0009] 従って、二次加工性(耐折曲げ性)、透明性および耐熱性に優れた熱可塑性樹脂が求められていた。

[0010] また、これらの先行技術には、イミド化されたメタクリル酸メチルースチレン共重合体の特徴に関する明確な記載はなされていない。特に、配向複屈折に関する記載もない。

[0011] ポリマーは一般に押出成型時などにポリマー鎖が配向し、複屈折を生じることが多い。ポリカーボネートや最近透明樹脂として多用されている環状オレフィン共重合体は正の複屈折を有するものである。一方、ポリスチレンやメタクリル酸メチルは負の複屈折を有するものである。複屈折はポリマーの一次構造により大きく影響を受ける。これらのポリマーの複屈折の制御は困難であり、用途に応じて適切な複屈折を選択することは容易ではない。

[0012] 従って、透明性、耐熱性に優れ、かつ配向複屈折の制御が可能で、安価な熱可塑性樹脂が求められていた。

[0013] ところで、熱可塑性樹脂の利用例としては、直線偏光板の偏光子保護フィルムや、位相差フィルムなどが挙げられる。

[0014] 直線偏光板は、通過する光のうちで特定の振動方向をもつ直線偏光のみを透過させ、その他の直線偏光を遮蔽する機能を有する材料であり、例えば液晶表示装置を構成する部品の一つとして広く使用されている。このような直線偏光板としては、偏光子フィルムと偏光子保護フィルムとが積層された構成をもつものが一般的に使用されている。

[0015] 前記偏光子フィルムとは、特定の振動方向をもつ直線偏光のみを透過する機能を

有するフィルムであり、例えばポリビニルアルコール(以下PVAという)フィルム等を延伸して、ヨウ素や二色性染料などで染色したフィルムが一般に使用されている。

[0016] 前記偏光子保護フィルムとは、偏光子フィルムを保持して偏光板全体に実用的な強度を付与するなどの機能を担うものであり、例えばトリアセチルセルロース(以下TACという)フィルムなどが一般に使用されている。

[0017] 偏光子保護フィルムにおいては、不要な位相差をもつフィルムは好ましくない。これは、たとえ偏光子フィルムが高精度の直線偏光機能を有するものであっても、偏光子保護フィルムの位相差や光軸のズレは、偏光子フィルムを通過した直線偏光に楕円偏光性を与えてしまうからである。前述のTACフィルムも基本的には位相差が小さい。しかしながら、TACフィルムは、外部応力の作用によって位相差を生じやすいフィルムである。このため、特に、大型の液晶表示装置において、周辺部のコントラストが低下するなどの問題を抱えている。TACフィルムよりも光弾性係数の小さいフィルム素材を偏光子保護フィルムとして用いる試みがなされている。

[0018] 一例を挙げると(例えば、日本国公開特許公報である特開平7-77608号公報参照)、80℃、90%RHの透湿率が $20\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}$ 以下で、かつ光弾性係数が $1\times 10^{-11}\text{cm}^2/\text{dyne}$ 以下である保護フィルムが開示されている。

[0019] 一方、位相差フィルムは液晶ディスプレイにおいて、偏光された光の成分の相対位相を変化させるために用いられる複屈折性のフィルムである。液晶ディスプレイにおいて鮮明かつ精細な画像を得るためには、複屈折層の全面が光学的に均一であるとともに、温度や湿度等の環境の変化によっても光学的特性が変化しないことが要求される。

[0020] 位相差フィルムとしては、従来ポリビニルアルコール、トリアセチルセルロース、ポリカーボネート等の高分子フィルムを延伸配向したものが用いられてきた。しかし、これらの材料は光弾性係数が大きくわずかな応力で位相差が変化するため、光学的な均一性に劣るという問題があった。また、このような材料では耐熱性や耐湿熱性が必ずしも十分ではなく、特に、自動車搭載用の液晶ディスプレイに用いられる場合には、過酷な条件での使用が予測されるため、改善が求められていた。

[0021] 近年、透明性樹脂材料として、環状オレフィンの単独重合体(又はその水素添加物

)、環状オレフィンを環状オレフィン以外のオレフィンと共重合した環状オレフィン系共重合体(又はその水素添加物)等が提案されている。

[0022] これらの重合体は、低複屈折性、低吸湿性、耐熱性などの特徴を有しており、光学材料として開発が進められている。これらの重合体は、光弾性係数が比較的小さいため、環境の変化に対しても光学的特性が変化しにくいことが報告されている。例えば、日本国特許3220478号公報には、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂シートを用いる液晶ディスプレイ用位相板が開示されている。

[0023] ところが、一般にこのような環状オレフィン系の重合体は、合成に複雑なルートが必要とすることから、価格が高いという問題があった。また、このような環状オレフィン系重合体は、溶媒に対する溶解度が低いという問題があった。そこで、このような重合体をフィルム化しようとする場合、押出法が用いられているが、押出法では表面性が溶液流延法に比べ低下することから、特に、表面性を要求される分野には適用しにくいとの問題があった。

[0024] グルタルイミド構造単位を有する樹脂は、透明性、耐熱性に優れるとともに、光弾性係数が小さいことから、光学材料としての適用が検討されている。例えば、日本国公開特許公報である特開平6-256537号公報には、グルタルイミドアクリル樹脂からなる光学フィルムが開示されている。また、日本国公開特許公報である特開平6-11615号公報には、グルタルイミドアクリル樹脂からなる位相差板が開示されている。ところが、グルタルイミドアクリル樹脂はフィルムにした場合の強度が低いという問題があった。

[0025] 従って、製造が容易であり、耐熱性、強度、透湿性に優れ、かつ光弾性係数が十分に小さい偏光子保護フィルムや、製造が容易であり、透明性、耐熱性ならびに機械的特性に優れ、かつ、均一な位相差を有する位相差フィルムも求められていた。

[0026] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、光学用途に好適なイミド樹脂を実現することにある。

[0027] (特許文献1)

米国特許4,246,374号(発行日:1981年1月20日)

(特許文献2)

米国特許4、727、117号(発行日:1988年2月23日)

(特許文献3)

米国特許4、954、574号(発行日:1988年2月23日)

(特許文献4)

米国特許5、004、777号(発行日:1991年4月2日)

(特許文献5)

米国特許5、264、483号(発行日:1993年11月23日)

(特許文献6)

日本国公開特許公報である特開平7-77608号公報(公開日:1995年3月20日)

(特許文献7)

日本国特許3220478号公報(日本国公開特許公報である特開平4-361230号公報、公開日:1992年12月14日)

(特許文献8)

日本国公開特許公報である特開平6-256537号公報(公開日:1994年9月13日)

(特許文献9)

日本国公開特許公報である特開平6-11615号公報(公開日:1994年1月21日)

(特許文献10)

米国特許3、284、425号(発行日:1966年11月8日)

(特許文献11)

日本国公開特許公報である特開平2-153904号公報(公開日:1990年6月13日)

(特許文献12)

日本国特許2505970号公報(日本国公開特許公報である特開平6-166714、公開日:1994年6月14日)

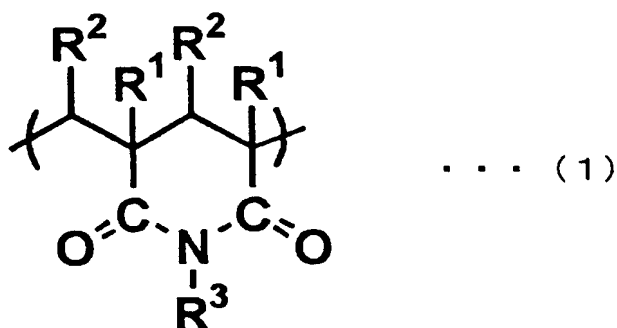
発明の開示

[0028] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、特定組成のメタクリル酸メチルースチレン共重合体にイミド化剤を処理する方法により得られ、特定のイミド化の反応率を有するイミド樹脂が、光学用途に好適であることを見出し、本発明に至った。

。

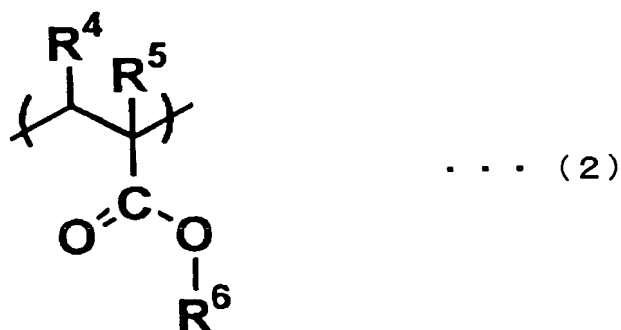
[0029] すなわち、本発明に係るイミド樹脂は、下記一般式(1)で表される繰り返し単位と、下記一般式(2)で表される繰り返し単位と、下記一般式(3)で表される繰り返し単位とを含有するイミド樹脂であり、当該イミド樹脂の配向複屈折が $-0.1 \times 10^{-3} \sim 0.1 \times 10^{-3}$ であることを特徴とする。

[0030] [化1]



(ここで、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^3 は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

[0031] [化2]



(ここで、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^6 は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

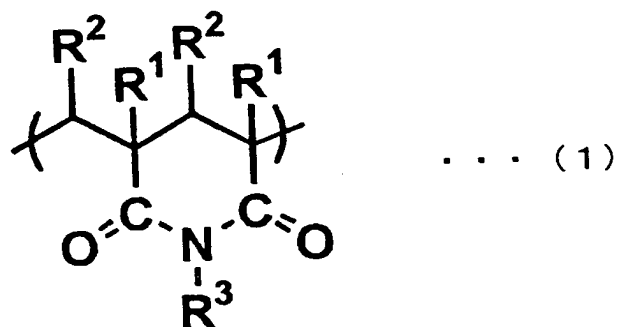
[0032] [化3]



(ここで、 R^7 は、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^8 は、炭素数6～10のアリール基を示す。)

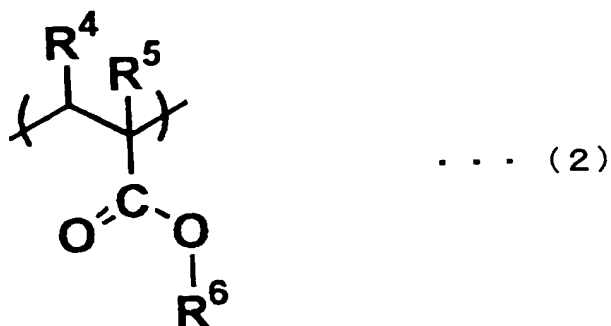
また、本発明に係るイミド樹脂は、下記一般式(1)で表される繰り返し単位と、下記一般式(2)で表される繰り返し単位と、下記一般式(3)で表される繰り返し単位とを含有するイミド樹脂であり、当該イミド樹脂が負の配向複屈折を有しているものであってもよい。

[0033] [化4]



(ここで、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^3 は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

[0034] [化5]



(ここで、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1〜8のアルキル基を示し、 R^6 は、炭素数1〜18のアルキル基、炭素数3〜12のシクロアルキル基、または炭素数6〜10のアリール基を示す。)

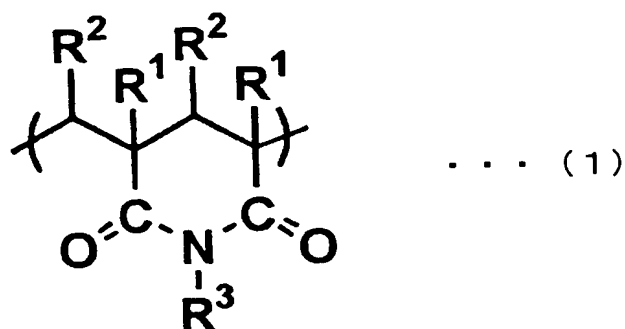
[0035] [化6]



(ここで、 R^7 は、水素原子または炭素数1〜8のアルキル基を示し、 R^8 は、炭素数6〜10のアリール基を示す。)

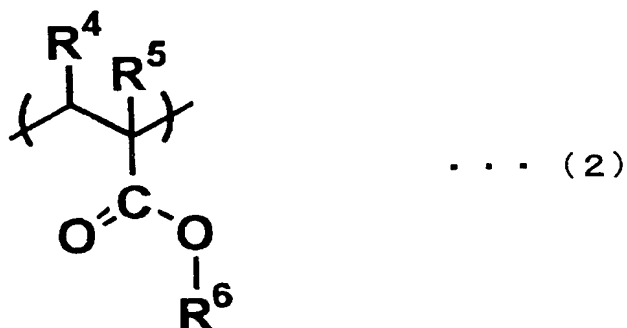
また、本発明に係るイミド樹脂は、下記一般式(1)で表される繰り返し単位と、下記一般式(2)で表される繰り返し単位と、下記一般式(3)で表される繰り返し単位とを含むイミド樹脂であり、熔融粘度が1000〜50000ポアズであるものであってもよい。

[0036] [化7]



(ここで、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^3 は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

[0037] [化8]



(ここで、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^6 は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

[0038] [化9]

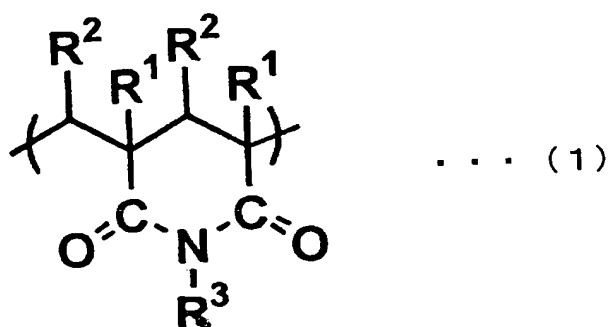


(ここで、 R^7 は、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^8 は、炭素数6～10のアリール基を示す。)

また、本発明に係る光学用樹脂組成物および光学用樹脂組成物からなる成形体は、上記何れかのイミド樹脂を主成分としている。

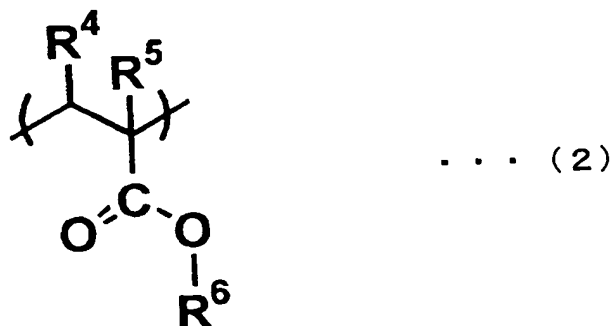
[0039] また、本発明に係る偏光子保護フィルムは、下記一般式(1)で表される繰り返し単位と、下記一般式(2)で表される繰り返し単位と、下記一般式(3)で表される繰り返し単位とを含有するイミド樹脂からなることを特徴とする。

[0040] [化10]



(ここで、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^3 は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

[0041] [化11]



(ここで、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1〜8のアルキル基を示し、 R^6 は、炭素数1〜18のアルキル基、炭素数3〜12のシクロアルキル基、または炭素数6〜10のアリール基を示す。)

[0042] [化12]

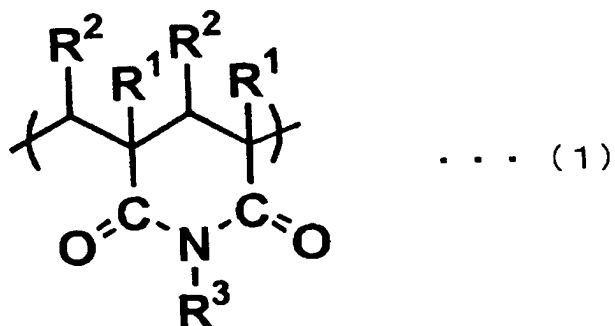


(ここで、 R^7 は、水素原子または炭素数1〜8のアルキル基を示し、 R^8 は、炭素数6〜10のアリール基を示す。)

また、本発明に係る偏光板は、上記偏光子保護フィルムを用いたものである。

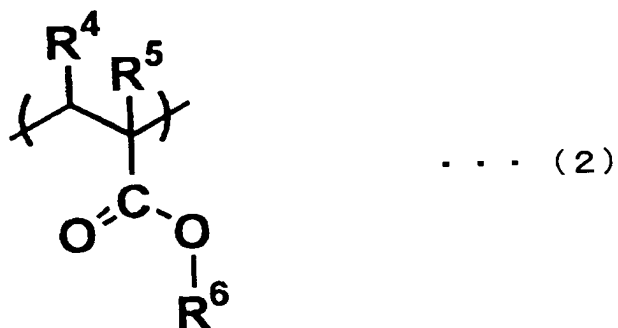
[0043] また、本発明に係る偏光子保護フィルムの製造方法は、下記一般式(1)で表される繰り返し単位と、下記一般式(2)で表される繰り返し単位と、下記一般式(3)で表される繰り返し単位とを含有するイミド樹脂をフィルム化する工程と、上記フィルム化したイミド樹脂を延伸する工程とを含むことを特徴とする。

[0044] [化13]



(ここで、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^3 は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

[0045] [化14]



(ここで、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^6 は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

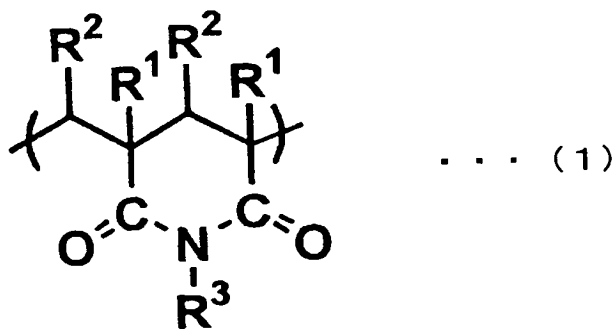
[0046] [化15]



(ここで、 R^7 は、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^8 は、炭素数6～10のアリール基を示す。)

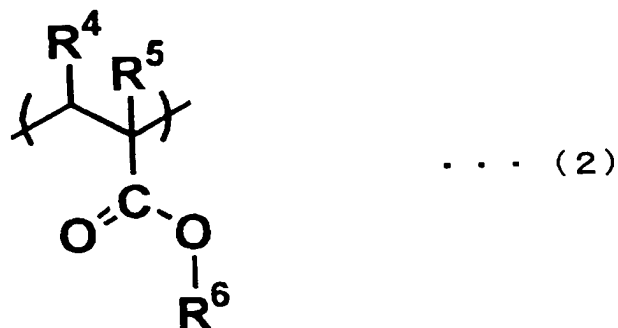
また、本発明に係る位相差フィルムは、下記一般式(1)で表される繰り返し単位と、下記一般式(2)で表される繰り返し単位と、下記一般式(3)で表される繰り返し単位とを含有するイミド樹脂からなることを特徴とする。

[0047] [化16]



(ここで、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^3 は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

[0048] [化17]



(ここで、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1〜8のアルキル基を示し、 R^6 は、炭素数1〜18のアルキル基、炭素数3〜12のシクロアルキル基、または炭素数6〜10のアリール基を示す。)

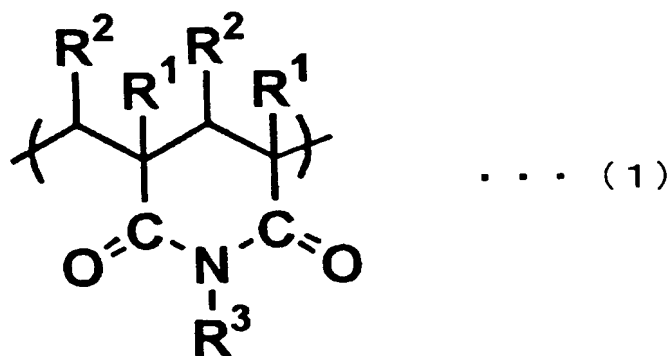
[0049] [化18]



(ここで、 R^7 は、水素原子または炭素数1〜8のアルキル基を示し、 R^8 は、炭素数6〜10のアリール基を示す。)

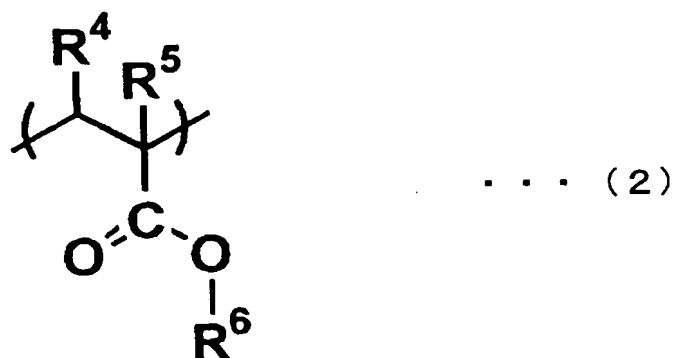
また、本発明に係る位相差フィルムの製造方法は、下記一般式(1)で表される繰り返し単位と、下記一般式(2)で表される繰り返し単位と、下記一般式(3)で表される繰り返し単位とを含有するイミド樹脂をフィルム化する工程と、上記フィルム化したイミド樹脂を延伸する工程とを含むことを特徴とする。

[0050] [化19]



(ここで、R¹およびR²は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、R³は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

[0051] [化20]



(ここで、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、R⁶は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

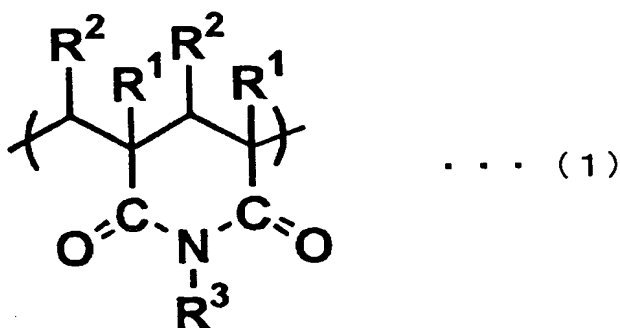
[0052] [化21]



(ここで、 R^7 は、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^8 は、炭素数6～10のアリール基を示す。)

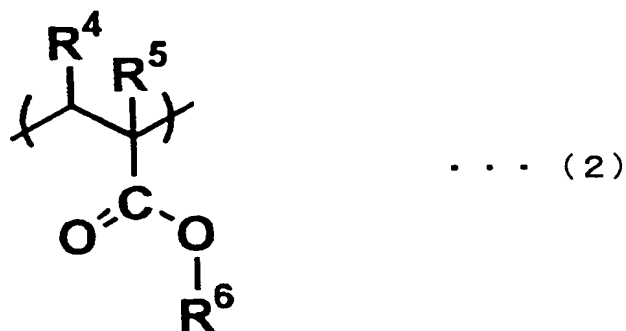
また、本発明に係るイミド樹脂の製造方法は、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有し、実質的に配向複屈折を有さないイミド樹脂の製造方法であって、下記一般式(2)で表される繰り返し単位と、15重量%以上40重量%以下の下記一般式(3)で表される繰り返し単位とを含有するイミド樹脂を、イミド化剤で処理するイミド化工程を含むことを特徴とする。

[0053] [化22]



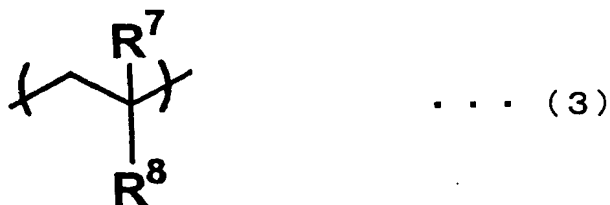
(ここで、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^3 は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

[0054] [化23]



(ここで、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1〜8のアルキル基を示し、R⁶は、炭素数1〜18のアルキル基、炭素数3〜12のシクロアルキル基、または炭素数6〜10のアリール基を示す。)

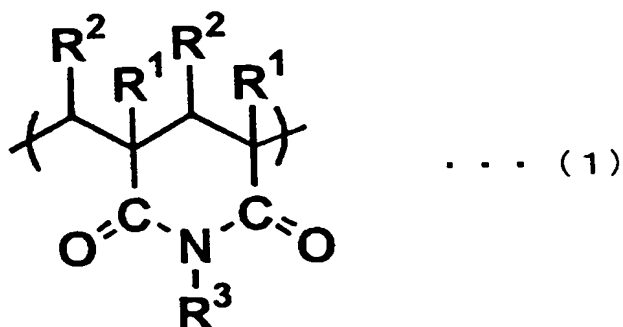
[0055] [化24]



(ここで、R⁷は、水素原子または炭素数1〜8のアルキル基を示し、R⁸は、炭素数6〜10のアリール基を示す。)

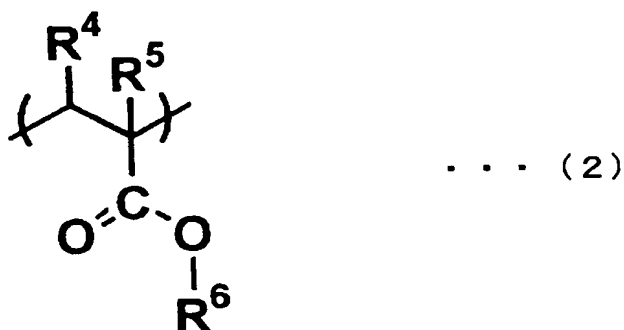
また、本発明に係るイミド樹脂の製造方法は、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有し、負の配向複屈折を有するイミド樹脂の製造方法であって、下記一般式(2)で表される繰り返し単位と、20重量%以上40重量%以下の下記一般式(3)で表される繰り返し単位とを含有するイミド樹脂を、イミド化剤で処理するイミド化工程を含むことを特徴とする。

[0056] [化25]



(ここで、R¹およびR²は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、R³は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

[0057] [化26]



(ここで、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、R⁶は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

[0058] [化27]



(ここで、 R^7 は、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^8 は、炭素数6～10のアリール基を示す。)

また、本発明に係るイミド化メタクリル系樹脂組成物は、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)の存在下においてメタクリル酸エステル系重合体(A)を共重合することにより得られるメタクリル系樹脂組成物(C)を、イミド化剤で処理することにより改質されたイミド化メタクリル系樹脂組成物であって、上記メタクリル酸エステル系重合体(A)が、メタクリル酸アルキルエステル50～99重量%、アクリル酸アルキルエステル0～49重量%および芳香族ビニル単量体1～50重量%を含む単量体混合物を重合して得られる重合体であり、上記アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)が、アクリル酸アルキルエステル50～100重量%、およびメタクリル酸アルキルエステル50～0重量%を含む単量体混合物(b)と1分子あたり2個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体とを重合して得られる共重合体であることを特徴とする。

[0059] また、上記イミド化メタクリル系樹脂組成物を成形して成形体及びフィルムとしてもよいし、さらには、このフィルムを金属またはプラスチックに積層して積層品としてもよい。

[0060] 本発明のさらに他の目的、特徴、および優れた点は、以下に示す記載によって十分わかるであろう。また、本発明の利益は、添付図面を参照した次の説明で明白になるであろう。

図面の簡単な説明

[0061] [図1]イミド樹脂のIRスペクトルを示すスペクトル図である。

[図2]イミド樹脂のIRスペクトルを示すスペクトル図である。

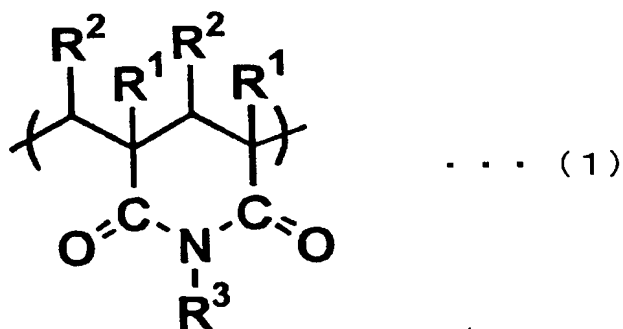
[図3]イミド樹脂のIRスペクトルを示すスペクトル図である。

発明を実施するための最良の形態

[0062] [イミド樹脂(熱可塑性樹脂)]

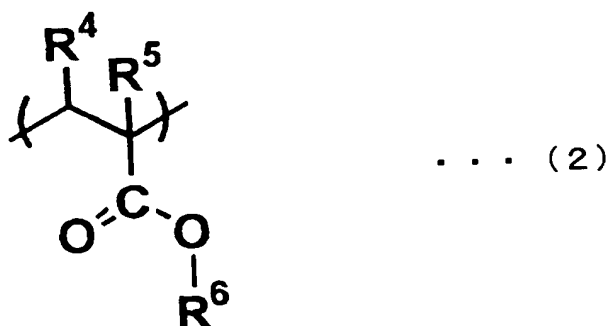
本発明は、下記一般式(1)、(2)、(3)で表される繰り返し単位を含有するイミド樹脂である。より詳細には、本発明のイミド樹脂は、下記一般式(1)で表される繰り返し単位と、下記一般式(2)で表される繰り返し単位と、下記一般式(3)で表される繰り返し単位とを有するイミド樹脂である。

[0063] [化28]



(ここで、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1〜8のアルキル基を示し、 R^3 は、水素原子、炭素数1〜18のアルキル基、炭素数3〜12のシクロアルキル基、または炭素数6〜10のアリール基を示す。)

[0064] [化29]



(ここで、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^6 は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

[0065] [化30]



(ここで、 R^7 は、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^8 は、炭素数6～10のアリール基を示す。)

本発明のイミド樹脂(熱可塑性樹脂)を構成する、第一の構成単位としては、上記一般式(1)で表される繰り返し単位(グルタルイミド単位)である。

[0066] 好ましい一般式(1)で表される繰り返し単位としては、 R^1 、 R^2 が水素原子またはメチル基であり、 R^3 が水素原子、メチル基、またはシクロヘキシル基である。 R^1 がメチル基であり、 R^2 が水素原子であり、 R^3 がメチル基である場合が、特に好ましい。

[0067] これらの第一の構成単位は、単一の種類でもよく、 R^1 、 R^2 、 R^3 が異なる複数の種類を含んでいても構わない。

- [0068] 本発明のイミド樹脂(熱可塑性樹脂)を構成する、第二の構成単位としては、上記一般式(2)で表される繰り返し単位((メタ)アクリル酸エステル単位)である。
- [0069] 好ましい一般式(2)で表される繰り返し単位としては、メタクリル酸アルキルエステルやアクリル酸アルキルエステルであれば特に限定がなく、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、無水マレイン酸等の酸無水物またはそれらと炭素数1〜20の直鎖または分岐のアルコールとのハーフエステル;アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、シトラコン酸等の α , β -エチレン性不飽和カルボン酸などもイミド化可能であり、本発明に使用可能である。これらの中で、メタクリル酸メチルが特に好ましい。
- [0070] これら第二の構成単位は、単一の種類でもよく、 R^4 、 R^5 、 R^6 が異なる複数の種類を含んでいてもかまわない。
- [0071] 本発明のイミド樹脂(熱可塑性樹脂)を構成する、第三の構成単位としては、上記一般式(3)で表される繰り返し単位(芳香族ビニル単位)である。
- [0072] 好ましい一般式(3)で表される繰り返し単位としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン等が挙げられる。これらの中でスチレンが特に好ましい。
- [0073] これら第三の構成単位は、単一の種類でもよく、 R^7 、 R^8 が異なる複数の種類を含んでいてもかまわない。
- [0074] イミド樹脂(熱可塑性樹脂)の、一般式(1)で表されるグルタルイミド単位の含有量は、イミド樹脂(熱可塑性樹脂)の20重量%以上が好ましい。グルタルイミド単位の、好ましい含有量は、20重量%から95重量%であり、より好ましくは40〜90重量%、さらに好ましくは、50〜80重量%である。グルタルイミド単位がこの範囲より小さい場合、得られるイミド樹脂の耐熱性が不足したり、透明性が損なわれたりすることがある。また、この範囲を超えると不必要に耐熱性が上がり、後述する各種フィルムなどに成形しにくくなる他、得られるフィルムなどの成形体の機械的強度は極端に脆くなり、また、透明性が損なわれることがある。

- [0075] 本発明のイミド樹脂(熱可塑性樹脂)には、必要に応じ、更に、第四の構成単位が共重合されていてもかまわない。第四の構成単位として、アクリロニトリルやメタクリロニトリル等のニトリル系単量体、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド系単量体を共重合してなる構成単位を用いることができる。これらはイミド樹脂(熱可塑性樹脂)中に、直接共重合してあっても良く、グラフト共重合してあってもかまわない。
- [0076] また、イミド樹脂は、 1×10^4 ないし 5×10^5 の重量平均分子量を有することが好ましい。重量平均分子量が上記の値以下の場合には、フィルムにした場合の機械的強度が不足し、上記の値以上の場合には、熔融時の粘度が高く、フィルムの生産性が低下することがある。
- [0077] イミド樹脂の熔融時の粘度(熔融粘度)は、1000～100000ポアズ、中でも、1000～50000ポアズであることが好ましく、4000～30000ポアズであることがより好ましく、7000～20000ポアズであることが更に好ましい。上記の熔融粘度は、キャピラリーレオメーターを用いて、温度260℃、剪断速度 122sec^{-1} の条件で測定した値である。熔融粘度が上記値よりも大きい場合は、後述する製造工程における押出し時に、異物除去フィルターの前後で差圧が高くなり、製膜が困難になってしまう。また、熔融粘度は上述したように分子量と相関するため、熔融粘度が上記値よりも小さい場合は、分子量が小さくなり、フィルムにした場合の機械的強度が不足してしまう。
- [0078] イミド樹脂(熱可塑性樹脂)のガラス転移温度は100℃以上であることが好ましく、120℃以上であることがより好ましく、130℃以上であることが更に好ましい。
- [0079] 本発明のイミド樹脂(熱可塑性樹脂)には、必要に応じて、他の熱可塑性樹脂を添加することができる。
- [0080] 本発明のイミド樹脂は光弾性係数が小さいことを特徴としている。本発明のイミド樹脂の光弾性係数は、 $20 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ 以下であることが好ましく、 $10 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ 以下であることがより好ましく、 $5 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ 以下であることが更に好ましい。
- [0081] 光弾性係数の絶対値が $20 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ より大きい場合は、光漏れが起きやすくなり、特に高温高湿度環境下において、その傾向が著しくなる。
- [0082] 光弾性係数とは、等方性の固体に外力を加えて応力(ΔF)を起こさせると、一時的

に光学異方性を呈し、複屈折(Δn)を示すようになるが、その応力と複屈折の比を光弾性係数(c)と呼び、

$$c = \Delta n / \Delta F$$

で示される。

[0083] 本発明において、光弾性係数はセナルモン法により、波長515nmにて、23℃、50%RHにおいて測定した値である。

[0084] 本発明のイミド樹脂から得られる成形品は、例えば、カメラやVTR、プロジェクター用の撮影レンズやファインダー、フィルター、プリズム、フレネルレンズなどの映像分野、CDプレイヤーやDVDプレイヤー、MDプレイヤーなどの光ディスク用ピックアップレンズなどのレンズ分野、CDプレイヤーやDVDプレイヤー、MDプレイヤーなどの光ディスク用の光記録分野、液晶用導光板、偏光子保護フィルムや位相差フィルムなどの液晶ディスプレイ用フィルム、表面保護フィルムなどの情報機器分野、光ファイバ、光スイッチ、光コネクタなどの光通信分野、自動車ヘッドライトやテールランプレンズ、インナーレンズ、計器カバー、サンルーフなどの車両分野、眼鏡やコンタクトレンズ、内視鏡用レンズ、滅菌処理の必要な医療用品などの医療機器分野、道路透光板、ペアガラス用レンズ、採光窓やカーポート、照明用レンズや照明カバー、建材用サイジングなどの建築・建材分野、電子レンジ調理容器(食器)、家電製品のハウジング、玩具、サングラス、文房具、などに使用可能である。

[イミド樹脂(熱可塑性樹脂)の製造方法]

グルタルイミド樹脂は、米国特許3, 284, 425号、米国特許4, 246, 374号、特開平2-153904号公報等に記載されており、イミド化可能な単位を有する樹脂としてメタクリル酸メチルエステルなどを主原料として得られる樹脂を用い、該イミド化可能な単位を有する樹脂をアンモニアまたは置換アミンを用いてイミド化することにより得られることが知られている。

[0085] 本発明のイミド樹脂(熱可塑性樹脂)は、例えば、メタクリル酸メチルースチレン共重合体(以下、MS樹脂と呼ぶ)をイミド化することにより得ることができる。

[0086] 本発明で用いることができるメタクリル酸メチルースチレン共重合体は、上記一般式(2)で表される繰り返し単位、および上記一般式(3)で表される繰り返し単位を必須

として含んでいれば、リニア（線状）ポリマーであっても、またブロックポリマー、コアシェルポリマー、分岐ポリマー、ラダーポリマー、架橋ポリマーであっても構わない。ブロックポリマーはA-B型、A-B-C型、A-B-A型、またはこれら以外のいずれのタイプのブロックポリマーであっても問題ない。コアシェルポリマーはただ一層のコアおよびただ一層のシェルのみからなるものであっても、それぞれが多層になっていても問題ない。

[0087] 例えば、米国特許4, 246, 374号に記載されているような方法で、押出機を用いて、熔融状態のメタクリル酸メチルースチレン共重合体にイミド化剤を添加することにより、本発明のイミド樹脂が得られる。また、例えば、特許2505970号に記載されているような方法で、メタクリル酸メチルースチレン共重合体を溶解できる、イミド化反応に対して非反応性溶媒を用いて、溶液状態のメタクリル酸メチルースチレン共重合体にイミド化剤を添加することによっても得られる。

[0088] 本発明のイミド樹脂は、押出機などを用いてもよく、バッチ式反応槽（圧力容器）などを用いてもよい。

[0089] 本発明に用いる押出機としては単軸押出機、二軸押出機あるいは多軸押出機があり、メタクリル酸メチルースチレン共重合体に対するイミド化剤の混合を促進できる押出機として二軸押出機が好ましい。二軸押出機には非噛合い型同方向回転式、噛合い型同方向回転式、非噛合い型異方向回転式、噛合い型異方向回転式が含まれる。二軸押出機の中では噛合い型同方向回転式が高速回転が可能であり、メタクリル酸メチルースチレン共重合体に対するイミド化剤の混合を促進できるので好ましい。これらの押出機は単独で用いても、直列につないでも構わない。また、押出機には未反応のイミド化剤や副生物を除去するために大気圧以下に減圧可能なベントロを装着することが好ましい。

[0090] 押出機の代わりに、例えば住友重機械工業（株）製のバイボラックのような横型二軸反応装置やスーパーブレンドのような縦型二軸撹拌槽などの高粘度対応の反応装置も好適に使用できる。

[0091] 本発明に用いるバッチ式反応槽（圧力容器）はメタクリル酸メチルースチレン共重合体を溶解した溶液を加熱、撹拌でき、イミド化剤を添加できる構造であれば特に制限

ないが、反応の進行によりポリマー溶液の粘度が上昇することもあり、攪拌効率が良いものが多い。例えば、住友重機械工業(株)製の攪拌槽マックスブレンダーなどを例示することができる。

[0092] 本発明のイミド樹脂は、メタクリル酸メチルースチレン共重合体を溶解できる、イミド化反応に対して非反応性溶媒を用いて、溶液状態のメタクリル酸メチルースチレン共重合体にイミド化剤を添加することによっても得られる。

[0093] イミド化反応に対する非反応性溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の脂肪族アルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、クロロトルエン等の芳香族炭化水素、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のケトン、エーテル系化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、また少なくとも2種を混合したものであってもよい。これらの中で、トルエン、およびトルエンとメチルアルコールとの混合溶媒が好ましい。

[0094] メタクリル酸メチルースチレン共重合体の非反応性溶媒に対する濃度は少ない方が製造コストの面からは好ましく、固形分濃度として10～80%、特に20～70%が好ましい。

[0095] 本発明で使用されるイミド化剤はメタクリル酸メチルースチレン共重合体をイミド化することができれば特に制限されないが、例えば、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、*i*-プロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*i*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、*n*-ヘキシルアミン等の脂肪族炭化水素基含有アミン、アニリン、トルイジン、トリクロロアニリン等の芳香族炭化水素基含有アミン、シクロヘキシルアミン等などの脂環式炭化水素基含有アミンが挙げられる。また、尿素、1, 3-ジメチル尿素、1, 3-ジエチル尿素、1, 3-ジプロピル尿素の如き加熱によりこれらのアミンを発生する尿素系化合物を用いることもできる。これらのイミド化剤のうち、コスト、物性の面からメチルアミン、アンモニア、シクロヘキシルアミンが好ましく、中でも、メチルアミンが特に好ましい。

[0096] イミド化剤の添加量は必要な物性を発現するためのイミド化率によって決定される。

[0097] メタクリル酸メチルースチレン共重合体をイミド化剤によりイミド化するにはイミド化

を進行させ、かつ過剰な熱履歴による樹脂の分解、着色などを抑制するために、反応温度は150〜400℃の範囲で行う。180〜320℃が好ましく、さらには200〜280℃が好ましい。

- [0098] メタクリル酸メチルースチレン共重合体をイミド化剤によりイミド化する際には、一般に用いられる触媒、酸化防止剤、熱安定剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、着色剤、収縮防止剤などを本発明の目的が損なわれない範囲で添加してもよい。
- [0099] 本発明によるイミド樹脂は、高い引張強度および曲げ強度、耐溶剤性、熱安定性、良好な光学特性、耐候性などの特性を有している。
- [0100] 本発明で得られるイミド樹脂はそれ自体で用いてもよく、または他の熱可塑性ポリマーとブレンドしても構わない。イミド樹脂単独、または他の熱可塑性ポリマーとブレンドは、射出成形、押出成形、ブロー成形、圧縮成形などのような各種プラスチック加工法によって様々な成形品に加工できる。また、塩化メチレンなどの本発明で得られるイミド樹脂を溶解する溶剤に溶解させ、得られるポリマー溶液を用いる流延法によっても成形可能である。
- [0101] 成形加工の際には、一般に用いられる酸化防止剤、熱安定剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、着色剤、収縮防止剤などを本発明の目的が損なわれない範囲で添加してもよい。

〔配向複屈折を有さないイミド樹脂〕

本実施形態では、透明性・耐熱性に優れ、さらに低配向複屈折であるイミド樹脂について説明する。本実施形態のイミド樹脂は、実質的に配向複屈折を有さないことを特徴としている。配向複屈折とは、配向により生じた複屈折のことをいう。本明細書中では、特にことわりのない限り、イミド樹脂のガラス転移温度+5℃の温度で、100%（2倍）延伸した場合に発現する複屈折のことをいう。

- [0102] ここで配向複屈折(Δn)は、延伸軸(x軸)方向の屈折率(n_x)と、延伸軸とフィルム面内において直交する軸(y軸)方向の屈折率(n_y)とから、

$$\Delta n = n_x - n_y$$

で定義される。

- [0103] 配向複屈折の値としては、 $-0.1 \times 10^{-3} \sim 0.1 \times 10^{-3}$ であることが好ましく、 $-0.01 \times 10^{-3} \sim 0.01 \times 10^{-3}$ であることがより好ましい。配向複屈折が上記の範囲外の場合、環境の変化に対して、成形加工時に複屈折を生じやすく、安定した光学的特性が得られない。
- [0104] このような配向複屈折を有さないイミド樹脂は、上述の〔イミド樹脂(熱可塑性樹脂)〕で説明した条件に加えて、一般式(3)で表される繰返し単位の含有量を調節することによって得ることができる。
- [0105] イミド樹脂(熱可塑性樹脂)の、一般式(3)で表される繰返し単位の含有量は、イミド樹脂(熱可塑性樹脂)の総繰返し単位を基準として、10重量%以上が好ましい。一般式(3)で表される繰返し単位の、好ましい含有量は、10重量%から40重量%であり、より好ましくは15～30重量%、さらに好ましくは、15～25重量%である。一般式(3)で表される繰返し単位がこの範囲より大きい場合、得られるイミド樹脂の耐熱性が不足するとともに、光弾性係数が大きくなることがあり、この範囲より小さい場合、得られる成形体の機械的強度が低下することがある。また、一般式(3)で表される繰返し単位がこの範囲を外れた場合、実質的に配向複屈折を有さない成形体を得ることが困難となる。
- [0106] また、一般式(1)で示される繰返し単位と、一般式(3)で示される繰返し単位が、重量比で2.0:1.0～4.0:1.0の範囲にあることが好ましく、2.5:1.0～4.0:1.0の範囲がより好ましく、3.0:1.0～3.5:1.0の範囲が更に好ましい。また、重量比の代わりにモル比で規定する場合は、一般式(1)で示される繰返し単位と、一般式(3)で示される繰返し単位が、モル比で1.0:1.0～4.0:1.0の範囲にあることが好ましく、1.0:1.0～3.0:1.0の範囲がより好ましく、1.2:1.0～2.5:1.0の範囲が更に好ましい。なお、上記モル比とは、共重合体に含まれる各繰返し単位の数の比を指す。

〔負の配向複屈折を有するイミド樹脂〕

本実施形態では、透明性・耐熱性に優れ、さらに負の配向複屈折を有するイミド樹脂について説明する。本実施形態のイミド樹脂は、負の配向複屈折を有することを特徴としている。配向複屈折の値としては、 -0.15×10^{-3} 以下であることが好ましい。

配向複屈折が上記の範囲外の場合、負の配向複屈折を有益に利用できず、例えば、位相差フィルムとして用いても十分な位相差値が得られない。

[0107] このような負の配向複屈折を有するイミド樹脂は、上述の〔イミド樹脂(熱可塑性樹脂)〕で説明した条件に加えて、一般式(3)で表される繰返し単位の含有量を調節することによって得ることができる。

[0108] イミド樹脂(熱可塑性樹脂)の、一般式(3)で表される繰返し単位の含有量は、イミド樹脂(熱可塑性樹脂)の総繰返し単位を基準として、10重量%以上が好ましい。一般式(3)で表される繰返し単位の、好ましい含有量は、20重量%から50重量%であり、より好ましくは30〜50重量%、さらに好ましくは、35〜45重量%である。一般式(3)で表される繰返し単位がこの範囲より大きい場合、得られるイミド樹脂の耐熱性が不足するとともに、光弾性係数が大きくなることがあり、この範囲より小さい場合、得られる成形体の機械的強度が低下したり、負の配向複屈折を有する成形体を得ることが困難となったりする。

〔正の配向複屈折を有するイミド樹脂〕

本実施形態では、透明性・耐熱性に優れ、さらに正の配向複屈折を有するイミド樹脂について説明する。本実施形態のイミド樹脂は、正の配向複屈折を有することを特徴とする。配向複屈折の値としては、 0.15×10^{-3} 以上であることが好ましい。配向複屈折が上記の範囲外の場合、正の配向複屈折を有益に利用できず、例えば、位相差フィルムとして用いても十分な位相差値が得られない。

[0109] このような正の配向複屈折を有するイミド樹脂は、上述の〔イミド樹脂(熱可塑性樹脂)〕で説明した条件に加えて、一般式(3)で表される繰返し単位の含有量を調節することによって得ることができる。

[0110] イミド樹脂(熱可塑性樹脂)の、一般式(3)で表される繰返し単位の含有量は、イミド樹脂(熱可塑性樹脂)の総繰返し単位を基準として、20重量%以下が好ましい。一般式(3)で表される繰返し単位の、好ましい含有量は、5重量%から20重量%であり、より好ましくは5〜10重量%である。一般式(3)で表される繰返し単位が20重量%より大きい場合は、正の配向複屈折を有するイミド樹脂が得られにくく、5重量%よりも小さい場合は、得られる成形体の機械的強度が低下することがある。

〔偏光子保護フィルム〕

次に、上記イミド樹脂を利用した偏光子保護フィルムについて説明する。本実施形態における偏光子保護フィルムとは、上述したように、例えば液晶表示装置を構成する部品の一つとして広く使用されている直線偏光板などに備えられ、偏光子フィルムを保持して偏光板全体に実用的な強度を付与するなどの機能を担うものである。

- [0111] 偏光子保護フィルムは、上述したイミド樹脂を成形することによって得ることができる。とくにことわりのない限り、本発明の偏光子保護フィルムに用いるイミド樹脂として、上述したイミド樹脂を好適に用いることができる。
- [0112] なお、イミド樹脂(熱可塑性樹脂)の、一般式(3)で表される繰返し単位の含有量は、イミド樹脂(熱可塑性樹脂)の総繰返し単位を基準として、5重量%以上が好ましい。一般式(3)で表される繰返し単位の、好ましい含有量は、5重量%から50重量%であり、より好ましくは10〜40重量%、さらに好ましくは、15〜40重量%である。一般式(3)で表される繰返し単位がこの範囲より大きい場合、得られるフィルムの耐熱性が不足するとともに、光弾性係数が大きくなることがあり、この範囲より小さい場合、フィルムの機械的強度が低下することがある。
- [0113] 上記イミド樹脂(熱可塑性樹脂)を本発明の偏光子保護フィルムの形態に成形する方法としては、従来公知の任意の方法が可能である。例えば、溶液流延法および溶融成形法などが挙げられる。そのいずれをも採用することができる。溶液流延法は、樹脂の劣化が少なく、表面性の良好なフィルムの作成に適しており、溶融成形法は生産性良くフィルムを得ることができる。溶液流延法の溶剤としては、塩化メチレン等が好適に使用できる。溶融成形法の例としては、溶融押出法、インフレーション法などが挙げられる。
- [0114] 本発明の偏光子保護フィルムの厚みは、好ましくは、20 μ mから300 μ mであり、より好ましくは、30 μ mから200 μ mである。さらに好ましくは、30 μ mから100 μ mである。また、フィルムの厚みムラは、好ましくは平均厚みの10%以下、より好ましくは5%以下である。
- [0115] 本発明の偏光子保護フィルムの光線透過率は、好ましくは85%以上、より好ましくは88%以上であり、さらに好ましくは90%以上である。また、フィルムの濁度は、好ま

しくは2%以下、より好ましくは1%以下、更に好ましくは0.5%以下である。

- [0116] 本明細書中では、説明の便宜上、上記イミド樹脂(熱可塑性樹脂)をフィルム状に成形した後、延伸を施す前のフィルムを「原料フィルム」と呼ぶ。
- [0117] 原料フィルムは、延伸を施さずにそのまま偏光子保護フィルムとなり得るが、本発明の位相差フィルムの製造においては、上述の方法で、フィルムを成形した後、一軸延伸あるいは二軸延伸して所定の厚みのフィルムを製造することが好ましい。延伸を行うことで、フィルムの機械的特性が更に向上する。実施態様の1例を挙げれば、このような溶融押出成形で厚み150 μm の原料フィルムを製造した後、縦横二軸延伸により、厚み40 μm のフィルムを製造することができる。
- [0118] フィルムの延伸は、原料フィルムを成形した後、すぐに連続的に行っても良い。ここで、上記「原料フィルム」の状態が瞬間的にしか存在しない場合があり得る。瞬間的にしか存在しない場合には、その瞬間的な、フィルムが形成された後延伸されるまでの状態を原料フィルムという。また、原料フィルムとは、その後延伸されるのに十分な程度にフィルム状になっていれば良く、完全なフィルムの状態である必要はなく、もちろん、完成したフィルムとしての性能を有さなくても良い。また、必要に応じて、原料フィルムを成形した後、一旦フィルムを保管もしくは移動し、その後フィルムの延伸を行っても良い。原料フィルムを延伸する方法としては、従来公知の任意の延伸方法が採用され得る。具体的には、例えば、テンターを用いた横延伸、ロールを用いた縦延伸、およびこれらを逐次組み合わせた逐次二軸延伸等がある。また、縦と横を同時に延伸する同時二軸延伸方法も採用可能である。ロール縦延伸を行った後、テンターによる横延伸を行う方法を採用しても良い。
- [0119] 本発明の偏光子保護フィルムは、一軸延伸フィルムの状態で最終製品とすることができる。さらに、延伸工程を組み合わせる行って二軸延伸フィルムとしても良い。二軸延伸を行う場合、必要に応じ、縦延伸と横延伸の温度や倍率などの延伸条件が同等であってもかまわなく、また、意図的に変えることにより、フィルムに機械的な異方性を付与してもかまわない。
- [0120] フィルムの延伸温度および延伸倍率は、得られたフィルムの機械的強度および表面性、厚み精度を指標として適宜調整することができる。延伸温度の範囲は、DSC

法によって求めたフィルムのガラス転移温度を T_g としたときに、好ましくは、 $T_g-30^{\circ}\text{C}$ ～ $T_g+30^{\circ}\text{C}$ の範囲である。より好ましくは、 $T_g-20^{\circ}\text{C}$ ～ $T_g+20^{\circ}\text{C}$ の範囲である。さらに好ましくは、 T_g 以上 $T_g+20^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲である。延伸温度が高すぎる場合、得られたフィルムの厚みむらが大きくなりやすい上に、伸び率や引裂伝播強度、耐揉疲労等の力学的性質の改善も不十分になりやすい。また、フィルムがロールに粘着するトラブルが起こりやすい。逆に、延伸温度が低すぎる場合、延伸フィルムの濁度が高くなりやすく、また、極端な場合には、フィルムが裂ける、割れる等の工程上の問題を引き起こしやすい。好ましい延伸倍率は、延伸温度にも依存するが、1. 1倍から3倍の範囲で選択される。より好ましくは、1. 3倍～2. 5倍である。さらに好ましくは、1. 5倍～2. 3倍である。

[0121] また、フィルム化の際に、必要に応じて熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤等の加工性改良剤、あるいは、フィラーなどの公知の添加剤やその他の重合体を含有していてもかまわない。特に、フィルムの滑り性を改善する目的でフィラーを含有させても良い。フィラーとして、無機または有機の微粒子を用いることができる。無機微粒子の例としては、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムなどの金属酸化物微粒子、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウムなどのケイ酸塩微粒子、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、およびリン酸カルシウムなどを用いることができる。有機微粒子としては、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、アクリル系樹脂、架橋スチレン系樹脂などの樹脂微粒子を用いることができる。

[0122] 本発明の偏光子保護フィルムに紫外線吸収剤を含有させることにより偏光子保護フィルムの耐候性を向上する他、偏光子保護フィルムを用いる液晶表示装置の耐久性も改善することができ実用上好ましい。紫外線吸収剤としては、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-p-クレゾール、2-ベンゾトリアゾール-2-イル-4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]-フェノールなどのトリアジン系紫外線吸収剤、オクタベンゾン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤等が挙げられ、また、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等の

ベンゾエート系光安定剤やビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート等のヒンダードアミン系光安定剤等の光安定剤も使用できる。

- [0123] 本発明の偏光子保護フィルムには、必要に応じて表面処理を施し、他の材料との接着性を改善することも可能である。表面処理の方法としては、従来公知の任意の方法が可能である。例えば、コロナ放電処理や火花処理などの電氣的処理、低圧または常圧下でのプラズマ処理、オゾン存在下または非存在下での紫外線照射処理、クロム酸等による酸処理、火焰処理、およびシラン系プライマー処理もしくはチタン系プライマー処理などが挙げられる。これらの方法により、フィルム表面の表面張力を50dyne/cm以上にすることが可能である。
- [0124] また、接着剤や粘着剤との親和性を改善するために、フィルムの片面、あるいは両面に、易接着層を設けることができる。好ましい易接着層としては、共重合ポリエステルや、それらのウレタン変性したもの、更には、カルボキシル基やスルホン酸基を有する共重合ポリエステルなどの他、ポリビニルアルコールなどの溶液又は水分散液を塗布乾燥した層を用いることができる。
- [0125] 本発明の偏光子保護フィルムには、必要に応じてハードコート、アンチグレアコート、無反射コート、その他の機能性コートなどのコーティング処理を施すことも可能である。
- [0126] なお、偏光子保護フィルムは、実質的に配向複屈折を有さないことが好ましい。配向複屈折の値としては、 -0.1×10^{-3} 以上 0.1×10^{-3} 以下であることが好ましく、 -0.1×10^{-4} 以上 0.1×10^{-4} 以下がより好ましい。配向複屈折の値が上記の範囲外の場合、環境の変化に対して、安定した光学的特性が得られない。
- [0127] 配向複屈折を有さない偏光子保護フィルムは、成形するイミド樹脂として、上述した配向複屈折を有さないイミド樹脂を用いることができる。
- [0128] より詳細には、イミド樹脂(熱可塑性樹脂)の、一般式(3)で表される繰り返し単位の含有量は、イミド樹脂(熱可塑性樹脂)の総繰り返し単位を基準として、10重量%以上が好ましい。一般式(3)で表される繰り返し単位の、好ましい含有量は、10重量%から40重量%であり、より好ましくは15〜30重量%、さらに好ましくは、15〜25重量%である。一般式(3)で表される繰り返し単位がこの範囲より大きい場合、得られるフ

ィルムの耐熱性が不足するとともに、光弾性係数が大きくなることがあり、この範囲より小さい場合、フィルムの機械的強度が低下することがある。また、一般式(3)で表される繰返し単位がこの範囲を外れた場合、実質的に配向複屈折を有さないフィルムを得ることが困難となる。

[0129] また、用いるイミド樹脂(熱可塑性樹脂)としては、一般式(3)で表される繰返し単位の含有量が10重量%から40重量%のメタクリル酸メチルースチレン共重合体をイミド化したものが好ましく、スチレン含量15〜30重量%のメタクリル酸メチルースチレン共重合体をイミド化したものがより好ましく、一般式(3)で表される繰返し単位の含有量が15〜25重量%のMS樹脂をイミド化したものが更に好ましい。

[0130] 実質的に配向複屈折を有さないフィルムを得るためには、イミド樹脂(熱可塑性樹脂)中の各構成単位量を調節する必要がある、一般式(1)で示される繰返し単位と、一般式(3)で示される繰返し単位が、重量比で2.0:1.0〜4.0:1.0の範囲にあることが好ましく、2.5:1.0〜4.0:1.0の範囲がより好ましく、3.0:1.0〜3.5:1.0の範囲が更に好ましい。また、重量比の代わりにモル比で規定する場合は、一般式(1)で示される繰返し単位と、一般式(3)で示される繰返し単位が、モル比で1.0:1.0〜4.0:1.0の範囲にあることが好ましく、1.0:1.0〜3.0:1.0の範囲がより好ましく、1.2:1.0〜2.5:1.0の範囲が更に好ましい。なお、上記モル比とは、共重合体に含まれる各繰返し単位の数の比を指す。この範囲を外れた場合、実質的に配向複屈折を有さないフィルムを得ることが困難となる。

[位相差フィルム]

次に、製造が容易であり、透明性、耐熱性ならびに機械的特性に優れ、均一な位相差を有する位相差フィルムおよびその製造方法について説明する。本実施形態における位相差フィルムとは、上述したように、例えば、液晶ディスプレイにおいて、偏光された光の成分の相対位相を変化させるために用いられる複屈折性のフィルムなどである。

[0131] 位相差フィルムは、上述したイミド樹脂を成形することによって得ることができる。これにより、光弾性係数が小さい位相差フィルムを実現することができ、位相差フィルムとした場合の位相差のばらつきを抑えることができる。

- [0132] とくにことわりのない限り、本発明の位相差フィルムに用いるイミド樹脂として、上述したイミド樹脂を好適に用いることができる。
- [0133] なお、イミド樹脂(熱可塑性樹脂)の、一般式(1)で表されるグルタルイミド単位の含有量は、イミド樹脂(熱可塑性樹脂)の20重量%以上が好ましい。グルタルイミド単位の、好ましい含有量は、20重量%から95重量%であり、より好ましくは40〜90重量%、さらに好ましくは、50〜80重量%である。グルタルイミド単位がこの範囲より小さい場合、得られるフィルムの耐熱性が不足したり、透明性が損なわれることがある。また、この範囲を超えると不必要に耐熱性が上がりフィルム化しにくくなる他、得られるフィルムの機械的強度は極端に脆くなり、また、透明性が損なわれることがある。
- [0134] 上記イミド樹脂(熱可塑性樹脂)を本発明の位相差フィルムの形態に成形する方法としては、従来公知の任意の方法が可能である。例えば、溶液流延法および熔融成形法等などが挙げられる。そのいずれをも採用することができる。溶液流延法は、樹脂の劣化が少なく、表面性の良好なフィルムの作成に適しており、熔融成形法は生産性良くフィルムを得ることができる。溶液流延法の溶剤としては、塩化メチレン等が好適に使用できる。熔融成形法の例としては、熔融押出法、インフレーション法などが挙げられる。
- [0135] 本明細書中では、説明の便宜上、上記イミド樹脂(熱可塑性樹脂)をフィルム状に成形した後、延伸を施す前のフィルムを「原料フィルム」と呼ぶ。
- [0136] 原料フィルムの厚みは、通常、30 μ mから300 μ mであり、好ましくは50 μ mから250 μ mである。原料フィルムを延伸して位相差フィルムとした際の位相差フィルムの厚さは、通常、30 μ mから150 μ mであり、好ましくは、30 μ mから120 μ mである。
- [0137] また、原料フィルムの位相差値は、20nm以下が好ましく、より好ましくは10nm以下である。原料フィルムの位相差値がこれ以上大きいと、延伸して位相差フィルムとした際に位相差値のフィルム面内バラツキが大きくなるので好ましくない。
- [0138] 本発明の位相差フィルムの光線透過率は、好ましくは85%以上、より好ましくは88%以上であり、さらに好ましくは90%以上である。また、フィルムの濁度は、好ましくは2%以下、より好ましくは1%以下、更に好ましくは0.5%以下である。
- [0139] 本発明の位相差フィルムの製造においては、上述の方法で、原料フィルムを成形し

た後、一軸延伸あるいは二軸延伸して所定の厚みのフィルムを製造することが好ましい。延伸を行うことでフィルムに所望の位相差を与えるとともに、フィルムの機械的特性が更に向上する。実施態様の1例を挙げれば、このような溶融押出成形で厚み150 μm の原料フィルムを製造した後、縦横二軸延伸により、厚み40 μm のフィルムを製造することができる。

[0140] フィルムの延伸は、原料フィルムを成形した後、すぐに連続的に行っても良い。ここで、上記「原料フィルム」の状態が瞬間的にしか存在しない場合があり得る。瞬間的にしか存在しない場合には、その瞬間的な、フィルムが形成された後延伸されるまでの状態を原料フィルムという。また、原料フィルムとは、その後延伸されるのに十分な程度にフィルム状になっていれば良く、完全なフィルムの状態である必要はなく、もちろん、完成したフィルムとしての性能を有さなくても良い。また、必要に応じて、原料フィルムを成形した後、一旦フィルムを保管もしくは移動し、その後フィルムの延伸を行っても良い。

[0141] 原料フィルムを延伸する方法としては、従来公知の任意の延伸方法が採用され得る。具体的には、例えば、テンターを用いた横延伸、ロールを用いた縦延伸、およびこれらを逐次組み合わせた逐次二軸延伸等がある。また、縦と横を同時に延伸する同時二軸延伸方法も採用可能である。ロール縦延伸を行った後、テンターによる横延伸を行う方法を採用しても良い。

[0142] このようにして得られた延伸フィルムは、目的に応じて所望の位相差を有する。通常、波長590nmの位相差が50〜800nmの値を有する。位相差値のバラツキは小さいほど好ましく、特に10nm以下とすることが好ましい。バラツキが大きいと表示ムラ等の原因となる。

[0143] フィルムの延伸温度および延伸倍率は、得られたフィルムの機械的強度および表面性、厚み精度を指標として適宜調整することができる。延伸温度の範囲は、DSC法によって求めたフィルムのガラス転移温度を T_g としたときに、好ましくは、 $T_g-30^{\circ}\text{C}$ 〜 $T_g+30^{\circ}\text{C}$ の範囲である。より好ましくは、 $T_g-20^{\circ}\text{C}$ 〜 $T_g+20^{\circ}\text{C}$ の範囲である。さらに好ましくは、 T_g 以上 $T_g+20^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲である。延伸温度が高すぎる場合、得られたフィルムの厚みむらが大きくなりやすい上に、伸び率や引裂伝播強度、耐揉疲

労等の力学的性質の改善も不十分になりやすい。また、フィルムがロールに粘着するトラブルが起こりやすい。逆に、延伸温度が低すぎる場合、延伸フィルムの濁度が高くなりやすく、また、極端な場合には、フィルムが裂ける、割れる等の工程上の問題を引き起こしやすい。好ましい延伸倍率は、延伸温度にも依存するが、10% (1.1倍) から200% (3倍) の範囲で選択される。より好ましくは、30% (1.3倍) から150% (2.5倍) である。さらに好ましくは、50% (1.5倍) から130% (2.3倍) である。

[0144] また、フィルム化の際に、必要に応じて熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤等の加工性改良剤、あるいは、フィラーなどの公知の添加剤やその他の重合体含有していてもかまわない。特に、フィルムの滑り性を改善する目的でフィラーを含有させても良い。フィラーとして、無機または有機の微粒子を用いることができる。無機微粒子の例としては、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムなどの金属酸化物微粒子、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウムなどのケイ酸塩微粒子、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、およびリン酸カルシウムなどを用いることができる。有機微粒子としては、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、アクリル系樹脂、架橋スチレン系樹脂などの樹脂微粒子を用いることができる。

[0145] 本発明の位相差フィルムに紫外線吸収剤を含有させることにより本発明の位相差フィルムの耐候性を向上する他、本発明の位相差フィルムを用いる液晶表示装置の耐久性も改善することができ実用上好ましい。紫外線吸収剤としては、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-p-クレゾール、2-ベンゾトリアゾール-2-イル-4,6-ジ-tert-ブチルフェノール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]-フェノールなどのトリアジン系紫外線吸収剤、オクタベンゾン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤等が挙げられ、また、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート系光安定剤やビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート等のヒンダードアミン系光安定剤等の光安定剤も使用できる。

[0146] 本発明の位相差フィルムは、一軸延伸フィルムの状態で最終製品とすることができ、さらに、延伸工程を組み合わせることで二軸延伸フィルムとしても良い。

- [0147] 上記の方法で得られた位相差フィルムは、そのまま、あるいは各種加工を行い、液晶表示装置周辺等の公知の光学的用途に用いることができる。位相差のバラツキが少ない、位相差の変化が少ない等の優れた光学的な特性を有することから、反射型液晶表示装置、大画面液晶表示装置等に特に好適に使用することができる。
- [0148] 本発明の位相差フィルムの表面には、必要に応じハードコート層等のコーティング層を形成することができる。
- [0149] また、本発明の位相差フィルムは、コーティング層を介して、または介さずに、スパッタリング法等によりインジウムスズ酸化物系等の透明導電層を形成し、液晶表示装置の電極基板やタッチパネルの電極基板として用いることもできる。なお、コーティング層は厚み0.1 μm から10 μm まで、好ましくは1 μm から5 μm までの範囲で形成することが好ましい。
- [0150] 好ましいコーティング層を例示すると、有機系コーティング層としては、メラミン樹脂系、アクリル樹脂系、ウレタン樹脂系、アルキド樹脂系または含フッ素系樹脂系があり、また有機シリコン複合系としては、ポリエステルポリオールやエーテル化メチロールメラミンにアルキルトリアルコキシシラン、テトラアルコキシシランの部分加水分解物を配合したものが挙げられる。また、アミノシランやエポキシシランの部分加水分解物、シランカップリング剤とアルキルトリアルコキシシラン・テトラアルコキシシランの部分加水分解物、コロイダルシリカとアルキルトリアルコキシシランの加水分解物等のシリコン系材料も好適に用いることができる。
- [0151] これらコーティング材料を本発明の位相差フィルムの片面または両面にコーティング後、熱硬化により耐溶剤性皮膜を有するフィルムを得ることができる。このとき、低温硬化型の触媒を同時に用いることは、好ましくないフィルムの熱変性を抑制するために好ましい方法である。また多官能アクリレート等のモノマーやオリゴマーに光増感剤を添加し、紫外線や電子線により得られる硬化層も好適に用いることができる。これらのコーティング層には、必要により、各種フィラーを添加することができる。透明導電層を有する本発明の位相差フィルムを抵抗膜式タッチパネルの電極フィルムとして用いた場合、フィラーを添加することにより透明電極間での光の干渉による好ましくないニュートンリングの発生や、透明導電基板同士のブロッキングを防止することができ

る。好ましいフィラーとしては、ポリメタクリル酸エステル系やポリアクリル酸エステル系、ポリオレフィン系、ポリスチレン系、ジビニルベンゼン系、ベンゾグアナミン系、有機シリコーン系等の有機系フィラーあるいはシリカやアルミナ、酸化チタン等の無機系フィラーが使用可能である。一方、フィラーの添加により表示像のギラツキ感を与えることがあり、フィラー形状、コーティング剤やコーティング条件の最適化により、透過像鮮明度を80%以上にすることが望ましい。

[0152] なお、位相差フィルムは、配向複屈折を有していることが好ましく、特に負の配向複屈折を有していることが好ましい。負の配向複屈折の値としては、 -0.001 以下が好ましく、 -0.002 以下がより好ましい。配向複屈折の値が上記の値以上の場合、位相差の発現が十分ではない場合がある。

[0153] ここで、上述したx軸およびy軸を含む平面と直交する方向の配向複屈折をフィルムの厚み方向の配向複屈折と定義する。また、このフィルムの厚み方向の配向複屈折を、上述した屈折率(n_x , n_y)とフィルムの厚み方向の屈折率(n_z)とを用いて、

$$(n_x + n_y) / 2 - n_z$$

と定義する。

[0154] このとき、フィルムの厚み方向の位相差(R_{th})は、フィルムの厚み(d)を用いて、

$$R_{th} = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$$

と表すことができる。

[0155] 負の配向複屈折を有する位相差フィルムは、成形するイミド樹脂として、上述した負の配向複屈折を有するイミド樹脂を用いることができる。

[0156] なお、イミド樹脂(熱可塑性樹脂)の、一般式(3)で表される繰り返し単位の含有量は、イミド樹脂(熱可塑性樹脂)の総繰り返し単位を基準として、20重量%以上が好ましい。一般式(3)で表される繰り返し単位の、好ましい含有量は、20重量%から50重量%であり、より好ましくは30〜50重量%、さらに好ましくは、35〜45重量%である。一般式(3)で表される繰り返し単位がこの範囲より大きい場合、得られるフィルムの耐熱性が不足するとともに、光弾性係数が大きくなることがあり、この範囲より小さい場合、十分な負の配向複屈折が発現しない。

[0157] また、スチレン含量20重量%〜50重量%のメタクリル酸メチルースチレン共重合体

をイミド化することが好ましい。

〔イミド化メタクリル系樹脂組成物〕

本実施形態では、上記一般式(2)で表される繰り返し単位からなる架橋弾性体粒子(コア層)(以下、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)という)に、上記一般式(2)で表される繰り返し単位および上記一般式(3)で表される繰り返し単位をシェル層(メタクリル酸エステル系重合体(A))として有するコアシェル系メタクリル酸メチルスチレン共重合体(以下、メタクリル系重合組成物(C)という)を、イミド化剤と処理する方法により得られる、上記一般式(1)で表される繰り返し単位と、上記一般式(2)で表される繰り返し単位と、上記一般式(3)で表される繰り返し単位とを含有するイミド樹脂(以下、イミド化メタアクリル系樹脂組成物)について説明する。

[0158] 本発明に係るイミド化メタクリル系樹脂組成物は、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)の存在下においてメタクリル酸エステル系重合体(A)を共重合することにより得られるメタクリル系樹脂組成物(C)を、イミド化剤で処理することにより改質されたイミド化メタクリル系樹脂組成物であって、上記メタクリル酸エステル系重合体(A)が、メタクリル酸アルキルエステル50～99重量%、アクリル酸アルキルエステル0～49重量%、および1～50重量%を含む単量体混合物を重合して得られる重合体であり、上記アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)が、アクリル酸アルキルエステル50～100重量%、およびメタクリル酸アルキルエステル50～0重量%を含む単量体混合物(b)と1分子あたり2個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体とを重合して得られる共重合体である。

[0159] 本発明の光学用イミド化メタクリル系樹脂組成物は、配向複屈折が小さく、二次加工性(耐折曲げ性)、透明性および耐熱性に優れる熱可塑性樹脂であることから、レンズ、液晶ディスプレイ用部材等の光学機器や自動車ヘッドライトカバー、計器カバー、サンルーフ等の車両用光学部品などの多くの成形体への展開が可能なものである。

[0160] 本発明において用いられるメタクリル酸エステル系重合体(A)は、一般式(2)で表される繰り返し単位であるメタクリル酸アルキルエステル50～99重量%、アクリル酸アルキルエステル0～49重量%、および一般式(3)で表される繰り返し単位1～50

重量%を含む単量体混合物を少なくとも1段以上で重合させてなるものである。より好ましい単量体組成は、一般式(2)で表される繰り返し単位であるメタクリル酸アルキルエステル60〜99重量%、アクリル酸アルキルエステル0〜39重量%および一般式(3)で表される繰り返し単位1〜40重量%を含むものである。アクリル酸アルキルエステルが49重量%を超えると、得られるイミド化メタクリル系樹脂組成物から形成するフィルムの、耐薬品性、耐熱性および硬度が低下する傾向がある。一般式(3)で表される繰り返し単位が50重量%を超えると、低配向複屈折を発現させるために必要なイミド化率が高くなり、得られるフィルムの透明性および加工性(耐折曲げ性)が悪化する傾向があり、一般式(3)で表される繰り返し単位が1重量%に満たない場合には、低配向複屈折を発現させるために必要なイミド化率が低くなり、得られるフィルムの耐熱性が低下する傾向がある。

- [0161] 本発明のメタクリル酸エステル系重合体(A)を構成するメタクリル酸アルキルエステルは、重合反応性やコストの点から、アルキル基の炭素数が1〜12であるものが好ましく、直鎖状でも分岐状でもよい。その具体例としては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル等があげられ、これらの単量体は単独で使用してもよく、2種以上を組合せて使用してもよい。
- [0162] 本発明のメタクリル酸エステル系重合体(A)を構成するアクリル酸アルキルエステルは、重合反応性やコストの点からアルキル基の炭素数が1〜12であるものが好ましく、直鎖状でも分岐状でもよい。その具体例としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル等があげられ、これらの単量体は1種で使用してもよく、2種以上を組合せて使用してもよい。
- [0163] 本発明のメタクリル酸エステル系重合体(A)を構成する一般式(3)で表される繰り返し単位は、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル誘導体があげられ、これらの単量体は単独で使用してもよく、2種以上を組合せて使用してもよい。
- [0164] また、本発明のメタクリル酸エステル系重合体(A)には、必要に応じて、一般式(2)

で表される繰り返し単位であるメタクリル酸アルキルエステルおよびアクリル酸アルキルエステルと共重合可能なエチレン系不飽和単量体を共重合してもかまわない。共重合可能なエチレン系不飽和単量体としては、例えば、塩化ビニル、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル、塩化ビニリデン、弗化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン、アクリル酸、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カルシウム等のアクリル酸およびその塩、アクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸グリシジル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等のアクリル酸アルキルエステル誘導体、メタクリル酸、メアクリル酸ナトリウム、メタアクリル酸カルシウム等のメタクリル酸およびその塩、メタクリルアミド、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸グリシジル等のメタクリル酸アルキルエステル誘導体等があげられる。これらの単量体は単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0165] 本発明において用いられるアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)は、一般式(2)で表される繰り返し単位であるアクリル酸アルキルエステル50〜100重量%およびメタクリル酸アルキルエステル50〜0重量%を含む単量体混合物(b)および、1分子あたり2個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体からなる混合物を、少なくとも1段以上で共重合させてなるものである。より好ましい単量体混合物(b)組成は、アクリル酸アルキルエステル60〜100重量%およびメタクリル酸アルキルエステル40〜0重量%を含むものである。メタクリル酸アルキルエステルが50重量%を超えると、得られるイミド化メタクリル系樹脂組成物から形成するフィルムの二次加工性(耐折曲げ性)が低下する傾向がある。

[0166] また、本発明のアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)は、必要に応じて、一般式(2)で表される繰り返し単位であるメタクリル酸アルキルエステルおよびアクリル酸アルキルエステルと共重合可能なエチレン系不飽和単量体を共重合してもかまわない。

[0167] 本発明のアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)は、1分子あたり2個以上の非共役な反応性二重結合を有する多官能性単量体が共重合されているため、得られる

重合体が架橋弾性を示す。また、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)の重合時に反応せずに残った一方の反応性官能基(二重結合)がグラフト交叉点となって、一定割合のメタクリル酸エステル系共重合体(A)が、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)にグラフト化される。このことにより、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)が、メタクリル酸エステル系共重合体(A)中に不連続かつ均一に分散する。

- [0168] 本発明において用いられる多官能性単量体としては、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジビニルアジペート、ジビニルベンゼンエチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼンエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレートおよびジプロピレングリコールジアクリレート等があげられる。これらの多官能性単量体は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。
- [0169] 本発明のアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)で用いられるアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステルおよびこれらと共重合可能なエチレン系不飽和単量体の具体例は、前記メタクリル酸エステル系重合体(A)に使用したものがあげられる。
- [0170] 本発明において用いられるメタクリル系樹脂組成物(C)は、メタクリル酸エステル系重合体(A)を、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)の存在下において重合することにより得られる。
- [0171] 本発明において用いられるメタクリル系樹脂組成物(C)の製造方法は特に限定されず、公知の乳化重合法、乳化-懸濁重合法、懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合法などが適用可能であるが、乳化重合法が特に好ましい。
- [0172] アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)およびメタクリル酸エステル系共重合体(A)の重合における開始剤としては、公知の有機系過酸化物、無機系過酸化物、アゾ化合物などの開始剤を使用することができる。具体的には、例えば、t-ブチルハイ

ドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、スクシン酸パーオキシド、パーオキシマレイン酸 α -ブチルエステル、クメンハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化物や、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の無機過酸化物、さらにアゾビスイソブチロニトリル等の油溶性開始剤も使用される。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらの開始剤は亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、アスコルビン酸、ヒドロキシアセトン酸、硫酸第一鉄、硫酸第一鉄とエチレンジアミン四酢酸2ナトリウムの錯体などの還元剤と組み合わせた通常のレドックス型開始剤として使用してもよい。

[0173] 前記有機系過酸化物は、重合系にそのまま添加する方法、単量体に混合して添加する方法、乳化剤水溶液に分散させて添加する方法など、公知の添加法で添加することができるが、透明性の点から、単量体に混合して添加する方法あるいは乳化剤水溶液に分散させて添加する方法が好ましい。

[0174] また、前記有機系過酸化物は、重合安定性、粒子径制御の点から、2価の鉄塩等の無機系還元剤および／またはホルムアルデヒドスルホキシル酸ソーダ、還元糖、アスコルビン酸等の有機系還元剤と組み合わせたレドックス系開始剤として使用するのが好ましい。

[0175] 前記乳化重合に使用される界面活性剤にも特に限定はなく、通常の乳化重合用の界面活性剤であれば使用することができる。具体的には、例えば、アルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等の陰イオン性界面活性剤や、アルキルフェノール類、脂肪族アルコール類とプロピレンオキシド、エチレンオキシドとの反応生成物等の非イオン性界面活性剤等が示される。これらの界面活性剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。更に要すれば、アルキルアミン塩等の陽イオン性界面活性剤を使用してもよい。

[0176] 得られたメタクリル系樹脂組成物(C)ラテックスは、通常の凝固、洗浄および乾燥の操作により、または、スプレー乾燥、凍結乾燥などによる処理により、樹脂組成物(C)が分離、回収される。

- [0177] 本発明のイミド化メタクリル系樹脂組成物は、メタクリル系樹脂組成物(C)を、公知の技術を用いてイミド化することにより得られる。
- [0178] すなわち、(1)押出機などを用い、熔融状態にあるメタクリル系樹脂組成物(C)をイミド化剤と反応させたり(熔融混練法)、(2)メタクリル系樹脂組成物(C)を溶解できる、イミド化反応に対して非反応性溶媒を用いて、溶液状態のメタクリル系樹脂組成物(C)にイミド化剤を添加する(バッチ式反応)ことにより、得られる。
- [0179] 本発明に用いる押出機としては、単軸押出機、二軸押出機あるいは多軸押出機等があげられるが、メタクリル酸メチルースチレン共重合体(メタクリル系樹脂組成物(C))に対するイミド化剤の混合を促進できる押出機としては、特に二軸押出機が好ましい。二軸押出機には非噛合い型同方向回転式、噛合い型同方向回転式、非噛合い型異方向回転式、噛合い型異方向回転式が含まれる。二軸押出機の中では、なかでも、噛合い型同方向回転式は、高速回転が可能であり、メタクリル酸メチルースチレン共重合体(メタクリル系樹脂組成物(C))に対するイミド化剤の混合を促進できるので好ましい。これらの押出機は、単独で用いても、直列につないでも構わない。
- [0180] 本発明における押出機中でのイミド化とは、例えば、原料であるメタクリル系樹脂組成物(C)を押出機の原料投入部から投入し、該樹脂を熔融させ、シリンダ内を充填させた後、添加ポンプを用いてイミド化剤を押出機中に注入することにより、押出機中でイミド化反応を進行させるものである。
- [0181] 本発明の押出機中でのイミド化は、押出機中での反応ゾーンの温度(樹脂温度)を180℃～270℃にて行うことが好ましく、さらに200～250℃にて行うことがより好ましい。反応ゾーンの温度(樹脂温度)が180℃未満では、イミド化反応がほとんど進行せず、耐薬品性および耐熱性が低下する傾向にある。反応ゾーン温度が270℃を超えると、樹脂の分解が著しくなることから、得られるイミド化メタクリル系樹脂組成物から形成しうるフィルムの耐折り曲げ性が低下する傾向がある。ここで、押出機中での反応ゾーンとは、押出機のシリンダにおいて、イミド化剤の注入位置から樹脂吐出口(ダイス部)までの間の領域をいう。
- [0182] 押出機の反応ゾーン内での反応時間を長くすることにより、イミド化を進行させることができる。押出機の反応ゾーン内の反応時間は10秒より長くするのが好ましく、さら

には30秒より長くするのがより好ましい。10秒以下の反応時間ではイミド化がほとんど進行しない。

- [0183] 押出機での樹脂圧力は、通常、大気圧〜50MPaの範囲内であり、さらには1MPa〜30MPaの範囲内が好ましい。1MPa以下ではイミド化剤の溶解性が低く、反応の進行が抑えられる傾向がある。また、30MPa以上では通常の押出機の機械耐圧の限界である。
- [0184] また、本発明に用いる押出機には、未反応のイミド化剤や副生物を除去するために、大気圧以下に減圧可能なベント孔を装着することが好ましい。
- [0185] 本発明のイミド化には、押出機の代わりに、例えば、住友重機械工業(株)製のバイボラックのような横型二軸反応装置やスーパーブレンドのような縦型二軸攪拌槽などの高粘度対応の反応装置も好適に使用できる。
- [0186] 本発明のバッチ式反応におけるバッチ式反応槽(圧力容器)は、メタクリル酸メチル−スチレン共重合体を溶解した溶液を加熱、攪拌でき、イミド化剤を添加できる構造であれば特に制限ないが、反応の進行によりポリマー溶液の粘度が上昇することもあり、攪拌効率が良好なものがよい。例えば、住友重機械工業(株)製の攪拌槽マックスブレンドなどを例示することができる。イミド化反応に対する非反応性溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の脂肪族アルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、クロロトルエン、エーテル系化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、また少なくとも2種を混合したものであってもよい。これらの中で、トルエン、およびトルエンとメチルアルコールとの混合溶媒が好ましい。
- [0187] 本発明で使用されるイミド化剤は、メタクリル系樹脂組成物(C)をイミド化することができれば特に制限されないが、例えば、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、*i*-プロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*i*-ブチルアミン、*t*-ブチルアミン、*n*-ヘキシルアミン等の脂肪族炭化水素基含有アミン、アニリン、トリイジン、トリクロロアニリン等の芳香族炭化水素基含有アミン、シクロヘキシルアミン等などの脂環式炭化水素基含有アミンが挙げられる。また、尿素、1, 3-ジメチル尿素、1, 3-ジエチル尿素、1, 3-ジプロピル尿素的の如き加熱により、これらのアミンを発生する尿素系化

合物を用いることもできる。これらのイミド化剤のうち、コスト、物性の面からメチルアミン、シクロヘキシルアミン、アンモニアが好ましく、中でもメチルアミンが特に好ましい。また、常温にてガス状のメチルアミンなどは、メタノールなどのアルコール類に溶解させた状態で使用してもよい。

- [0188] 本発明においては、メタクリル系樹脂組成物をイミド化剤によりイミド化する際には、イミド化を進行させ、かつ過剰な熱履歴による樹脂の分解、着色などを抑制するために、反応温度は150〜400℃の範囲で行うのが好ましく、180〜320℃がより好ましく、200〜280℃がさらに好ましい。
- [0189] 本発明におけるイミド化剤の添加量は、必要な物性を発現するためのイミド化メタクリル系樹脂組成物のイミド化率によって決定される。
- [0190] 本発明においては、イミド化メタクリル系樹脂組成物のイミド化率は、低配向複屈折の発現を前提として、メタクリル系樹脂組成物(C)中の芳香族ビニル単量体の重量%との相関により決定される。すなわち、メタクリル系樹脂組成物(C)中の芳香族ビニル単量体組成(重量%)が大きくなると、イミド化メタクリル系樹脂組成物の配向複屈折は負の側へ大きくなり、一方、メタクリル系樹脂組成物(C)のイミド化率が大きくなると、配向複屈折は正の側へ大きくなることから、メタクリル系樹脂組成物(C)中の芳香族ビニル単量体組成(重量%)およびイミド化メタクリル系樹脂組成物(C)のイミド化率を最適化することにより、イミド化メタクリル系樹脂組成物の低配向複屈折が発現される。
- [0191] イミド化メタクリル系樹脂組成物のイミド化率は、5〜95%が好ましく、5〜70%がより好ましい。イミド化率が5%未満であると、得られるフィルムの耐熱性が低下する傾向があり、イミド化率が95%を越えると、得られるフィルムの透明性および加工性が悪化する傾向がある。
- [0192] イミド化メタクリル系樹脂組成物のガラス転移温度は120℃以上であることが好ましく、130℃以上であることがより好ましい。ガラス転移温度が120℃未満であると、高温環境下での樹脂の溶融等により得られる成形体もしくはフィルムにゆがみなどが生じ易く、安定した光学的特性が得られない傾向がある。メタクリル系樹脂組成物(C)をイミド化剤によりイミド化する際には、一般に用いられる酸化防止剤、熱安定剤、光

安定剤、紫外線吸収剤、ラジカル捕捉剤などの耐候性安定剤や、触媒、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、着色剤、収縮防止剤、抗菌・脱臭剤等を、単独または2種以上組み合わせ、本発明の目的が損なわれない範囲で添加してもよい。また、これらの添加剤は、イミド化メタクリル系樹脂組成物を成形加工する際に添加することも可能である。

[0193] 本発明のイミド化メタクリル系樹脂組成物は、実質的に配向複屈折を有さないことを特徴としている。配向複屈折とは、イミド化メタクリル系樹脂組成物から得られた成形体に対し、所定の温度および所定の延伸倍率にて延伸した場合に発現する複屈折のことをいう。本明細書中では、特に断わりのない限り、イミド化メタクリル系樹脂組成物のガラス転移温度+5℃の温度で、100%延伸した場合に発現する複屈折のことをいう。

[0194] 本発明においては、配向複屈折は、 -0.1×10^{-3} 〜 0.1×10^{-3} であることが好ましく、 -0.01×10^{-3} 〜 0.01×10^{-3} であることがより好ましい。配向複屈折が上記の範囲外の場合、応力変化や温度変化などの環境の変化に対して、成形加工時に複屈折を生じやすく、安定した光学的特性が得られない傾向がある。

[0195] 本発明で得られるイミド化メタクリル系樹脂組成物は、射出成形、押出成形、ブロー成形、圧縮成形などの各種プラスチック加工法によって様々な成形品に加工できる。

[0196] 本発明で得られるイミド化メタクリル系樹脂組成物は、特にフィルムとして有用であり、例えば、通常の溶融押出法であるインフレーション法やTダイ押出法、あるいはカレンダー法、更には溶剤キャスト法等により良好に加工される。また、必要に応じて、イミド化メタクリル系樹脂組成物からフィルムを成形する際、フィルム両面をロールまたは金属ベルトに同時に接触させることにより、特に、ガラス転移温度以上の温度に加熱したロールまたは金属ベルトに同時に接触させることにより、表面性のより優れたフィルムを得ることも可能である。また、目的に応じて、フィルムの積層成形や二軸延伸によるフィルムの改質も可能である。

[0197] また、本発明のメタクリル系樹脂組成物(C)には、必要に応じて、ポリグルタルイミド、無水グルタル酸ポリマー、ラクトン環化メタクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、スチレン系樹脂、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポ

リブチレンテレフタレート樹脂等を配合することも可能である。ブレンドの方法は特に限定されず、公知の方法を用いることが可能である。

- [0198] 本発明のイミド化メタクリル系樹脂組成物より得られたフィルムは、金属、プラスチックなどに積層して用いることができる。積層の方法としては、鋼板などの金属板に接着剤を塗布した後、金属板にフィルムを載せて乾燥させ貼り合わせるウエットラミネートや、ドライラミネート、エキストルージョンラミネート、ホットメルトラミネートなどが挙げられる。
- [0199] プラスチック部品にフィルムを積層する方法としては、フィルムを金型内に配置しておき、射出成形にて樹脂を充填するフィルムインサート成形、ラミネートインジェクションプレス成形や、フィルムを予備成形した後金型内に配置し、射出成形にて樹脂を充填するフィルムインモールド成形などがあげられる。
- [0200] 本発明のイミド化メタクリル系樹脂組成物から得られる成形品としては、例えば、カメラやVTR、プロジェクター用の撮影レンズやファインダー、フィルター、プリズム、フレネルレンズなどの映像分野、CDプレイヤーやDVDプレイヤー、MDプレイヤーなどの光ディスク用ピックアップレンズなどのレンズ分野、CDプレイヤーやDVDプレイヤー、MDプレイヤーなどの光ディスク用の光記録分野、液晶用導光板、偏向子保護フィルムや位相差フィルムなどの液晶ディスプレイ用フィルム、表面保護フィルムなどの情報機器分野、光ファイバ、光スイッチ、光コネクタなどの光通信分野、自動車ヘッドライトやテールランプレンズ、インナーレンズ、計器カバー、サンルーフなどの車両分野、眼鏡やコンタクトレンズ、内視鏡用レンズ、滅菌処理の必要な医療用品などの医療機器分野、道路透光板、ペアガラス用レンズ、採光窓やカーポート、照明用レンズや照明カバー、建材用サイジングなどの建築・建材分野、電子レンジ調理容器（食器）、家電製品のハウジング、玩具、サングラス、文房具などに使用可能である。他方、本発明のイミド化メタクリル系樹脂組成物から得られるフィルムのラミネート積層品としては、自動車内外装材、日用雑貨品、壁紙、塗装代替用途、家具や電気機器のハウジング、ファクシミリなどのOA機器のハウジング、床材、電気または電子装置の部品、浴室設備などに使用することができる。

- [0201] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求の範囲に示した範

围で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

〔実施例〕

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

〔実施例：イミド樹脂〕

以下の実施例1～14および比較例1～2において、測定した物性の各測定方法はつぎのとおりである。

[0202] (1) イミド化率の測定

生成物のペレットをそのまま用いて、SensIR Technologies社製TravelIRを用いて、室温にてIRスペクトルを測定した。得られたスペクトルより、 1720cm^{-1} のエステルカルボニル基に帰属される吸収強度と、 1660cm^{-1} のイミドカルボニル基に帰属される吸収強度の比からイミド化率を求めた。ここで、イミド化率とは全カルボニル基中のイミドカルボニル基の占める割合をいう。

[0203] (2) スチレン含有量

生成物10mgを CDCl_3 1gに溶解し、Varian社製NMR測定装置Gemini-300を用いて、室温にて ^1H -NMRを測定した。得られたスペクトルより、芳香族プロトンに帰属される積分強度と脂肪族プロトンに帰属される積分強度の比から、スチレン含有量を決定した。

[0204] (3) ガラス転移温度(T_g)

生成物10mgを用いて、示差走査熱量計(DSC、(株)島津製作所製DSC-50型)を用いて、窒素雰囲気下、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定し、中点法により決定した。

[0205] (4) 全光線透過率

イミド樹脂を塩化メチレンに溶解して(樹脂濃度25wt%)、PETフィルム上に塗布し、乾燥してフィルムを作成した。このフィルムから $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ のサイズの試験片を切り出した。この試験片を、日本電色工業製濁度計300Aを用いて、温度 $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $50\% \pm 5\%$ において、JIS K7105に準じて測定した。

[0206] (5) 濁度

(4)で得た試験片を、日本電色工業製濁度計300Aを用いて、温度 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $50\% \pm 5\%$ において、JIS K7136に準じて測定した。

[0207] (6)配向複屈折

(4)で作成したフィルムから、幅50mm、長さ150mmのサンプルを切り出し、延伸倍率100%で、ガラス転移温度より 5°C 高い温度で、延伸フィルムを作成した。この1軸2倍延伸フィルムのTD方向の中央部から $3.5\text{cm} \times 3.5\text{cm}$ の試験片を切り出した。この試験片を、王子計測機器製KOBRA-21ADHを用いて、温度 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 5\%$ において、波長590nm、入射角 0° で位相差を測定した。この位相差を、温度 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $60\% \pm 5\%$ において、ミットヨ製デジマティックインジケーターを用いて測定した試験片の厚みで割った値を配向複屈折とした。

[0208] (7)溶融粘度

260°C 、 122sec^{-1} の条件でキャピラリーレオメーターを用いて測定した。

[0209] (実施例1)

市販のメタクリル酸メチルースチレン共重合体(新日鐵化学(株)製エスチレンMS-800)、イミド化剤としてモノメチルアミンを用いて、イミド樹脂を製造した。使用した押出機は口径15mmの噛合い型同方向回転式二軸押出機である。押出機の各温調ゾーンの設定温度を 230°C 、スクリー回転数300rpm、ポリメタクリル酸メチルースチレン共重合体を 1kg/hr で供給し、モノメチルアミンの供給量はポリメタクリル酸メチルースチレン共重合体に対して30重量部とした。ホッパーからポリメタクリル酸メチルースチレン共重合体を投入し、ニーディングブロックによって樹脂を溶融、充填させた後、ノズルからモノメチルアミンを注入した。反応ゾーンの末端にはシールリングを入れて樹脂を充填させた。反応後の副生成物および過剰のメチルアミンをベント口の圧力を -0.02MPa に減圧して脱揮した。押出機出口に設けられたダイスからストランドとして出てきた樹脂は、水槽で冷却した後、ペレタイザでペレット化した。

[0210] 得られたイミド樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含有量を表1に記載するとともにIRスペクトルを図1に示す。また、イミド樹脂の溶融粘度は、16000ポアズであった。

[0211] また、得られたイミド樹脂によるフィルムの全光線透過率、濁度、配向複屈折を表2

に示す。

[0212] (実施例2)

樹脂の供給量を0.75kg/hrとし、モノメチルアミンの供給量を40重量部とした以外は、実施例1と同様に行った。

[0213] 得られたイミド樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含有量を表1に記載する。

[0214] また、得られたイミド樹脂によるフィルムの全光線透過率、濁度、配向複屈折を表2に示す。

[0215] (実施例3)

樹脂の供給量を0.5kg/hrとし、モノメチルアミンの供給量を40重量部とした以外は、実施例1と同様に行った。

[0216] 得られたイミド樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含有量を表1に記載する。

[0217] また、得られたイミド樹脂によるフィルムの全光線透過率、濁度、配向複屈折を表2に示す。

[0218] (実施例4)

耐圧硝子(株)製TEM-V1000N(200mL耐圧容器)を用いて、トルエン100重量部/メチルアルコール10重量部に市販のメタクリル酸メチル-スチレン共重合体(新日鐵化学(株)製エスチレンMS-800)100重量部を溶解させた。ドライアイス-メタノール混合溶液に反応容器を浸し、冷却した状態でモノメチルアミン40重量部を添加し、その後230℃で2.5時間反応させた。放冷後、反応混合物を塩化メチレンに溶解させ、メタノールを用いて沈殿させて生成物を回収した。

[0219] 得られたイミド樹脂のイミド化率は66%、ガラス転移温度は151℃、スチレン含有量は20%であった。

[0220] また、得られたイミド樹脂によるフィルムの全光線透過率、濁度、配向複屈折を表2に示す。

[0221] (実施例5)

樹脂の供給量を1kg/hrとし、モノメチルアミンの供給量を20重量部とした以外は

、実施例1と同様に行った。

[0222] 得られたイミド樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含有量を表1に記載する。

[0223] また、得られたイミド樹脂によるフィルムの全光線透過率、濁度、配向複屈折を表2に示す。

[0224] (実施例6)

市販のメタクリル酸メチル-スチレン共重合体(新日鐵化学(株)製エスチレンMS-600)、イミド化剤としてモノメチルアミンを用いて、イミド樹脂を製造した。使用した押出機は口径15mmの噛合い型同方向回転式二軸押出機である。押出機の各温調ゾーンの設定温度を230℃、スクリュウ回転数300rpm、ポリメチルメタクリレート-スチレン共重合体を1kg/hrで供給し、モノメチルアミンの供給量はポリメチルメタクリレート-スチレン共重合体に対して20重量部とした。ホッパーからポリメチルメタクリレート-スチレン共重合体を投入し、ニーディングブロックによって樹脂を溶融、充填させた後、ノズルからモノメチルアミンを注入した。反応ゾーンの末端にはシーリングを入れて樹脂を充填させた。反応後の副生成物および過剰のメチルアミンをベントロの圧力を-0.02MPaに減圧して脱揮した。押出機出口に設けられたダイスからストランドとして出てきた樹脂は、水槽で冷却した後、ペレタイザでペレット化した。得られたイミド樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含有量を表1に記載する。

[0225] また、得られたイミド樹脂によるフィルムの全光線透過率、濁度、配向複屈折を表2に示す。

[0226] (実施例7)

モノメチルアミンの供給量を40重量部とした以外は、実施例6と同様に行った。

[0227] 得られたイミド樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含有量を表1に記載する。

[0228] また、得られたイミド樹脂によるフィルムの全光線透過率、濁度、配向複屈折を表2に示す。

[0229] (実施例8)

樹脂の供給量を0.75kg/hrとし、モノメチルアミンの供給量を30重量部とした以

外は、実施例6と同様に行った。

[0230] 得られたイミド樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含有量を表1に記載する。

[0231] また、得られたイミド樹脂によるフィルムの全光線透過率、濁度、配向複屈折を表2に示す。

[0232] (実施例9)

樹脂の供給量を0.5kg/hrとし、モノメチルアミンの供給量を30重量部とした以外は、実施例6と同様に行った。

[0233] 得られたイミド樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含有量を表1に記載するとともにIRスペクトルを図2に示す。

[0234] また、得られたイミド樹脂によるフィルムの全光線透過率、濁度、配向複屈折を表2に示す。

[0235] (実施例10)

メタクリル酸メチルスチレン共重合体を日本エイアンドエル(株)アトレーテMS樹脂MM-70とし、その供給量を0.75kg/hrとし、モノメチルアミンの供給量を40重量部とした以外は、実施例6と同様に行った。

[0236] 得られたイミド樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含有量を表1に記載する。

[0237] また、得られたイミド樹脂によるフィルムの全光線透過率、濁度、配向複屈折を表2に示す。

[0238] (実施例11)

樹脂の供給量を0.5kg/hrとした以外は、実施例10と同様に行った。

[0239] 得られたイミド樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含有量を表1に記載する。

[0240] また、得られたイミド樹脂によるフィルムの全光線透過率、濁度、配向複屈折を表2に示す。

[0241] (実施例12)

耐圧硝子(株)製TEM-V1000N(200mL耐圧容器)を用いて、トルエン100重量

部／メチルアルコール10重量部に市販のメタクリル酸メチルスチレン共重合体(新日鐵化学(株)製エスチレンMS-600)100重量部を溶解させた。ドライアイス-メタノール混合溶液に反応容器を浸し、冷却した状態でモノメチルアミン30重量部を添加し、その後230℃で2.5時間反応させた。放冷後、反応混合物を塩化メチレンに溶解させ、メタノールを用いて沈殿させて生成物を回収した。

[0242] 得られたイミド樹脂のイミド化率は56%、ガラス転移温度は131℃、スチレン含有量は40%であった。

[0243] また、得られたイミド樹脂によるフィルムの全光線透過率、濁度、配向複屈折を表2に示す。

[0244] (実施例13)

メタクリル酸メチルスチレン共重合体として、メチルメタクリレートとスチレンの仕込み重量比を90:10として塊状重合により重合した。このポリメチルメタクリレート-スチレン共重合体を用い、イミド化剤としてモノメチルアミンを用いて、イミド樹脂を製造した。使用した押出機は口径15mmの噛合い型同方向回転式二軸押出機である。押出機の各温調ゾーンの設定温度を230℃、スクリュウ回転数300rpm、ポリメチルメタクリレート-スチレン共重合体を1kg/hrで供給し、モノメチルアミンの供給量はポリメチルメタクリレート-スチレン共重合体に対して40重量部とした。ホッパーからポリメチルメタクリレート-スチレン共重合体を投入し、ニーディングブロックによって樹脂を熔融、充満させた後、ノズルからモノメチルアミンを注入した。反応ゾーンの末端にはシールリングを入れて樹脂を充満させた。反応後の副生成物および過剰のメチルアミンをベント口の圧力を-0.02MPaに減圧して脱揮した。押出機出口に設けられたダイスからストランドとして出てきた樹脂は、水槽で冷却した後、ペレタイザでペレット化した。

[0245] 得られたイミド樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含有量、全光線透過率、濁度、配向複屈折を表1に記載するとともにIRスペクトルを図1に示す。

[0246] また、得られたイミド樹脂によるフィルムの全光線透過率、濁度、配向複屈折を表2に示す。

[0247] (実施例14)

メタクリル酸メチルースチレン共重合体として、メチルメタクリレートとスチレンの仕込み重量比を90:10として塊状重合により重合した。耐圧硝子(株)製TEM-V1000 N(200mL耐圧容器)を用いて、トルエン100重量部/メチルアルコール10重量部に、上記重合品100重量部を溶解させた。ドライアイス-メタノール混合溶液に反応容器を浸し、冷却した状態でモノメチルアミン40重量部を添加し、その後230℃で2.5時間反応させた。放冷後、反応混合物を塩化メチレンに溶解させ、メタノールを用いて沈殿させて生成物を回収した。

[0248] 得られたイミド樹脂のイミド化率は67%、ガラス転移温度は158℃、スチレン含有量は10%であった。

[0249] また、得られたイミド樹脂によるフィルムの全光線透過率、濁度、配向複屈折を表2に示す。

[0250] (比較例1)

市販のメタクリル酸メチルースチレン共重合体(新日鐵化学(株)製エスチレンMS-600)によるフィルムの全光線透過率、濁度、配向複屈折を表2に記載する。エスチレンMS-600のガラス転移温度は107℃、スチレン含有量は40%であった。

[0251] (比較例2)

市販のメタクリル酸メチルースチレン共重合体(新日鐵化学(株)製エスチレンMS-800)によるフィルムの全光線透過率、濁度、配向複屈折を表2に記載する。エスチレンMS-800のガラス転移温度は113℃、スチレン含有量は20%であった。

[0252] [表1]

	樹脂供給量 (k g / h r)	アミン量 (重量部)	イミド化率 (%)	T _g (°C)	スチレン 含有量 (%)
実施例 1	1	30	68	154	20
実施例 2	0.75	40	69	158	20
実施例 3	0.5	40	72	166	20
実施例 5	1	20	65	142	20
実施例 6	1	20	45	124	40
実施例 7	1	40	58	131	40
実施例 8	0.75	30	62	137	40
実施例 9	0.5	30	66	149	40
実施例 10	0.75	40	51	128	30
実施例 11	0.5	40	59	133	30
実施例 13	1	40	70	160	10

[0253] [表2]

	全光線透過率 (%)	濁度 (%)	配向複屈折 ($\times 10^{-3}$)
実施例 1	91.7	0.8	-0.021
実施例 2	91.8	0.4	0.002
実施例 3	91.6	0.9	0.020
実施例 4	91.4	0.2	-0.040
実施例 5	91.9	0.6	-0.185
実施例 6	92.0	0.9	-2.261
実施例 7	92.0	0.4	-1.748
実施例 8	91.9	0.6	-1.493
実施例 9	92.1	0.8	-1.007
実施例 10	91.9	0.1	-2.180
実施例 11	91.9	0.2	-1.700
実施例 12	91.0	0.6	-3.702
実施例 13	90.5	0.8	2.571
実施例 14	91.2	0.7	1.562
比較例 1	92.1	0.7	-4.653
比較例 2	92.8	0.8	-2.048

[0254] [実施例:偏光子保護フィルム]

以下の実施例15〜19および比較例3〜6において、樹脂ならびにフィルムの各物性値は次のようにして測定した。

[0255] (1) ガラス転移温度

約5mgの試料を用い、島津製DSC測定装置を用いて、20℃から250℃まで20℃/minの昇温速度で測定し、中点法によりガラス転移温度を求めた。

[0256] (2) イミド化率

SensIR Technologies社製TravelIR測定装置を用い、1720cm⁻¹付近のエステルカルボニル基由来の吸収と、1660cm⁻¹付近のイミドカルボニル基由来の吸収との強度比から、イミド化率を決定した。ここで、イミド化率とは、全カルボニル基中のイミドカルボニル基の占める割合をいう。

[0257] (3) スチレン含量

Varian社製NMR測定装置Gemini-300を用い、芳香族由来の吸収と脂肪族由来の吸収の積分比から、スチレン含量を決定した。

[0258] (4) 耐溶剤性

樹脂ペレット約0.4gを2mLのトルエン中に浸漬し、24時間後の形状の変化を目視で確認した。

[0259] (5) フィルム厚さ

フィルムから10mm×150mmのサイズで試験片を切り出し、温度23℃±2℃、湿度60%±5%において、試験片の5ヶ所の厚みを、ミットヨ製デジマティックインジケータを用いて測定し、その平均値をフィルムの厚みとした。

[0260] (6) 濁度

フィルムから50mm×50mmのサイズで試験片を切り出し、日本電色工業製濁度計NDH-300Aを用いて、温度23±2℃、湿度50±5%において測定した。

[0261] (7) 全光線透過率

JIS K7105-1981の5.5記載の方法により、日本電色工業(株)製 濁度計NDH-300Aを用いて測定した。

[0262] (8) フィルム強度

フィルムから長さ150mm、幅15mmの試験片を切り出し、東洋精機製MIT耐揉疲労試験機を用いて、JIS C5016に準拠して測定した。

[0263] (9) 光弾性係数

フィルムから20cm×1cmの短冊状に試験片を切断した。顕微偏光分光光度計(オーク製作所製TFM-120AFT-PC)を用いて、温度 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 5\%$ において、波長515nmにて測定した。測定は、フィルム的一方を固定し、他方は無荷重及び500gの荷重をかけた状態で複屈折率を測定し、得られた結果から、単位応力による複屈折率の変化量を算出した。

[0264] (10) 配向複屈折

王子計測機器製KOBRA-21ADHを用いて、温度 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 5\%$ において、波長590nm、入射角 0° で位相差を測定した。この位相差を、温度 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $60\% \pm 5\%$ において、ミットヨ製デジマティックインジケーターを用いて測定した試験片の厚みで割った値を配向複屈折とした。

[0265] (実施例15)

市販のメタクリル酸メチルースチレン共重合体(新日鐵化学(株)製エスチレンMS-600)を、イミド化剤としてメチルアミンを用い、イミド樹脂を製造した。用いた押出機は口径15mmの噛合い型同方向回転式二軸押出機である。押出機の各温調ゾーンの設定温度を 230°C 、スクリー回転数300rpm、MS樹脂を 1kg/hr で供給し、メチルアミンの供給量はMS樹脂に対して30重量部とした。ホッパーからMS樹脂を投入し、ニーディングブロックによって樹脂を熔融、充満させた後、ノズルからメチルアミンを注入した。反応ゾーンの末端にはシールリングを入れて樹脂を充満させた。反応後の副生成物および過剰のメチルアミンをベント口の圧力を -0.02MPa に減圧して脱揮した。押出機出口に設けられたダイスからストランドとして出てきた樹脂は、水槽で冷却した後、ペレタイザでペレット化した。

[0266] 得られた樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含量を表3に示す。

[0267] 得られたイミド樹脂のトルエンへの耐溶剤性を評価したところ、若干の膨潤は見られるものの、ほぼ原型を留めていた。

[0268] 以上から、本発明のイミド樹脂は耐溶剤性にも優れ、偏光子保護フィルムとして有

用なことがわかる。

[0269] 次に、得られたイミド樹脂を、塩化メチレン中に溶解し、約25%の樹脂溶液を調製した。得られた溶液をPETフィルム上に塗布、乾燥し、キャストフィルムを得た。

[0270] 得られたフィルムの厚さ、濁度、全光線透過率を表4示す。

[0271] 以上から、得られたフィルムは、良好な耐熱性、透明性を有しており、偏光子保護フィルムとして有用であることがわかる。

[0272] 得られたイミド樹脂フィルムの光弾性係数を測定したところ、 $2 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ であった。同様に、富士写真フィルム社製TACフィルムの光弾性係数を測定したところ、 $15 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ であった。

[0273] 以上から、イミド樹脂フィルムは光弾性係数が小さく、偏光子保護フィルムとして有用なことがわかる。

[0274] (実施例16)

市販のメタクリル酸メチルースチレン共重合体(新日鐵化学(株)製エスチレンMS-800)を使用し、メチルアミンの供給量を40重量部とした以外は、実施例15と同様に行った。

[0275] 得られた樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含量を表3に示す。

[0276] 得られたイミド樹脂を、実施例15と同様にして、キャストフィルムを作成した。

[0277] 得られたフィルムの厚さ、濁度、全光線透過率を表4示す。

[0278] 以上から、得られたフィルムは、良好な耐熱性、透明性を有しており、偏光子保護フィルムとして有用であることがわかる。

[0279] (実施例17)

MS樹脂の供給量を0.75kg/hrとした以外は、実施例16と同様に行った。

[0280] 得られた樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含量を表1に示す。

[0281] 得られたイミド樹脂を、実施例15と同様にして、キャストフィルムを作成した。

[0282] 得られたフィルムの厚さ、濁度、全光線透過率を表4示す。

[0283] 以上から、得られたフィルムは、良好な耐熱性、透明性を有しており、偏光子保護フィルムとして有用であることがわかる。

[0284] 得られたイミド樹脂フィルムの、耐揉疲労試験でのフィルム破断までの回数の平均

値は170回であった。同様の耐揉疲労試験で、ポリグルタルイミド樹脂(レーム社製プレキシイミド8805)のフィルム破断までの回数の平均値は8回であった。

[0285] 以上から、イミド樹脂フィルムはフィルム強度にも優れ、偏光子保護フィルムとして有用なことがわかる。

[0286] (比較例3)

メタクリル酸メチルとN-メチルグルタルイミドからなる共重合体(N-メチルグルタルイミド含量75モル%、ガラス転移温度155℃)62.5重量部と、アクリルニトリルの含量が28重量%であるアクリルニトリル・スチレン共重合体37.5重量部を押出機混練し、樹脂混合物を作成した。

[0287] 得られた混合樹脂のトルエンへの耐溶剤性を評価したところ、溶解はしないものの、形状は完全に残っていなかった。

[0288] [表3]

	イミド化率 (%)	ガラス転移温度 (℃)	スチレン含量 (%)
実施例15	58	132	40
実施例16	68	150	20
実施例17	69	159	20

[0289] [表4]

	フィルム厚さ (μm)	濁度 (%)	全光線透過率 (%)
実施例15	58	0.6	91.0
実施例16	56	0.2	91.5
実施例17	50	0.4	91.2

[0290] (実施例18)

市販のメタクリル酸メチル-スチレン共重合体(新日鐵化学(株)製エスチレンMS-800)を、イミド化剤としてメチルアミンを用い、イミド樹脂を製造した。用いた押出機は口径15mmの噛合い型同方向回転式二軸押出機である。押出機の各温調ゾーンの

設定温度を230℃、スクリー回転数300rpm、MS樹脂を0.75kg/hrで供給し、メチルアミンの供給量はMS樹脂に対して40重量部とした。ホッパーからMS樹脂を投入し、ニーディングブロックによって樹脂を溶融、充満させた後、ノズルからメチルアミンを注入した。反応ゾーンの末端にはシールリングを入れて樹脂を充満させた。反応後の副生成物および過剰のメチルアミンをベント口の圧力を-0.02MPaに減圧して脱揮した。押出機出口に設けられたダイスからストランドとして出てきた樹脂は、水槽で冷却した後、ペレタイザでペレット化した。得られた樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含量を表5に示す。

- [0291] 得られたイミド樹脂のトルエンへの耐溶剤性を評価したところ、若干の膨潤は見られるものの、ほぼ原型を留めていた。
- [0292] 以上から、本発明のイミド樹脂は耐溶剤性にも優れ、偏光子保護フィルムとして有用なことがわかる。
- [0293] 得られたイミド樹脂を、塩化メチレン中に溶解し、約25%の樹脂溶液を調製した。得られた溶液をPETフィルム上に塗布、乾燥し、キャストフィルムを得た。得られたフィルムの厚さ、濁度、全光線透過率を表6示す。
- [0294] 以上から、得られたフィルムは、良好な耐熱性、透明性を有しており、偏光子保護フィルムとして有用であることがわかる。
- [0295] 得られたフィルムから、幅50mm、長さ150mmのサンプルを切り出し、延伸倍率50%、100%で、ガラス転移温度より5℃高い温度で、延伸フィルムを作成した。得られたフィルムの配向複屈折を表7に示す。
- [0296] 得られたイミド樹脂フィルムの光弾性係数を測定したところ、 $1 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ であった。同様に、富士写真フィルム社製TACフィルムの光弾性係数を測定したところ、 $15 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ であった。
- [0297] 以上から、イミド樹脂フィルムは光弾性係数が小さく、偏光子保護フィルムとして有用なことがわかる。
- [0298] (実施例19)
- MS樹脂の供給量を1.0kg/hrとした以外は、実施例18と同様に行った。得られた樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含量を表5に示す。

[0299] 得られたイミド樹脂から、実施例18と同様にして、キャストフィルムを作成した。得られたフィルムの厚さ、濁度、全光線透過率を表6示す。

[0300] 以上から、得られたフィルムは、良好な耐熱性、透明性を有しており、偏光子保護フィルムとして有用であることがわかる。

[0301] 実施例18と同様にして、延伸フィルムを作成した。得られたフィルムの配向複屈折を表7に示す。

[0302] (比較例4)

メチルアミンの供給量をメタクリル酸メチルースチレン共重合体に対して30部とした以外は、実施例19と同様に行った。得られた樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含量を表5に示す。

[0303] 得られたイミド樹脂から、実施例18と同様にして、キャストフィルムを作成した。得られたフィルムの厚さ、濁度、全光線透過率を表6示す。

[0304] 実施例18と同様にして、延伸フィルムを作成した。得られたフィルムの配向複屈折を表7に示す。

[0305] (比較例5)

メタクリル酸メチルースチレン共重合体として新日鐵化学(株)製エスチレンMS-600を使用し、メチルアミンの供給量を30重量部とした以外は、実施例19と同様に行った。得られた樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含量を表5に示す。

[0306] 得られたイミド樹脂から、実施例18と同様にして、キャストフィルムを作成した。得られたフィルムの厚さ、濁度、全光線透過率を表6示す。

[0307] 実施例18と同様にして、延伸フィルムを作成した。得られたフィルムの配向複屈折を表7に示す。

[0308] (比較例6)

メタクリル酸メチルとN-メチルグルタルイミドからなる共重合体(N-メチルグルタルイミド含量75モル%、ガラス転移温度155℃)62.5重量部と、アクリルニトリルの含量が28重量%であるアクリルニトリル・スチレン共重合体37.5重量部を押出機混練し、樹脂混合物を作成した。得られた樹脂混合物のガラス転移温度は131℃であった。

[0309] 得られた混合樹脂のトルエンへの耐溶剤性を評価したところ、溶解はしないものの

、形状は完全に残っていなかった。

[0310] [表5]

	イミド化率 (%)	ガラス転移温度 (℃)	スチレン含量 (%)
実施例 18	69	159	20
実施例 19	68	150	20
比較例 4	65	142	20
比較例 5	58	132	40

[0311] [表6]

	フィルム厚さ (μm)	濁度 (%)	全光線透過率 (%)
実施例 18	50	0.4	91.2
実施例 19	56	0.2	91.4
比較例 4	58	0.6	90.8
比較例 5	58	0.8	91.0

[0312] [表7]

	配向複屈折	
	50%延伸	100%延伸
実施例 18	3.2×10^{-6}	1.5×10^{-6}
実施例 19	2.8×10^{-6}	6.0×10^{-5}
比較例 4	8.1×10^{-4}	1.8×10^{-4}
比較例 5	1.9×10^{-3}	3.4×10^{-3}

[0313] [実施例:位相差フィルム]

以下の実施例20～28および比較例7, 8において、樹脂ならびにフィルムの各物性値は次のようにして測定した。

[0314] (1) ガラス転移温度

約5mgの試料を用い、島津製DSC測定装置を用いて、20℃から250℃まで20℃/minの昇温速度で測定し、中点法によりガラス転移温度を求めた。

[0315] (2) イミド化率

SensIR Technologies社製TravelIR測定装置を用い、 1720cm^{-1} 付近のエステルカルボニル基由来の吸収と、 1660cm^{-1} 付近のイミドカルボニル基由来の吸収との強度比から、イミド化率を決定した。ここで、イミド化率とは、全カルボニル基中のイミドカルボニル基の占める割合をいう。

[0316] (3) スチレン含量

Varian社製NMR測定装置Gemini-300を用い、芳香族由来の吸収と脂肪族由来の吸収の積分比から、スチレン含量を決定した。

[0317] (4) 耐溶剤性

樹脂ペレット約0.4gを2mLのトルエン中に浸漬し、24時間後の形状の変化を目視で確認した。

[0318] (5) フィルム厚さ

フィルムから $10\text{mm} \times 150\text{mm}$ のサイズで試験片を切り出し、温度 $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $60\% \pm 5\%$ において、試験片の5ヶ所の厚みを、ミットヨ製デジマティックインジケータを用いて測定し、その平均値をフィルムの厚みとした。

[0319] (6) 濁度

フィルムから $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ のサイズで試験片を切り出し、日本電色工業製濁度計NDH-300Aを用いて、温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 5\%$ において測定した。

[0320] (7) 全光線透過率

JIS K7105-1981の5.5記載の方法により、日本電色工業(株)製濁度計NDH-300Aを用いて測定した。

[0321] (8) フィルム強度

フィルムから長さ 150mm 、幅 15mm の試験片を切り出し、東洋精機製MIT耐揉疲労試験機を用いて、荷重 300g 、 175回/分 の条件で測定した。

[0322] (9) 光弾性係数

フィルムから $20\text{cm} \times 1\text{cm}$ の短冊状に試験片を切断した。顕微偏光分光光度計(オーク製作所製TFM-120AFT-PC)を用いて、温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 5\%$ において、波長 515nm にて測定した。測定は、フィルム的一方を固定し、他方は無荷重及び 500g の荷重をかけた状態で複屈折率を測定し、得られた結果から、単位応力

による複屈折率の変化量を算出した。

[0323] (10)位相差

フィルムのTD方向の中央部から3.5cm×3.5cmの試験片を切り出した。測定は、王子計測機器製KOBRA-21ADHを用いて、温度 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $50\pm 5\%$ において、波長590nm、入射角 0° で測定した。

[0324] (11)配向複屈折

(10)の位相差を、温度 $23^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $60\%\pm 5\%$ において、ミツヨ製デジマティックインジケーターを用いて測定した試験片の厚みで割った値を配向複屈折とした。

[0325] (実施例20)

市販のメタクリル酸メチルースチレン共重合体(新日鐵化学(株)製エスチレンMS-600)を、イミド化剤としてメチルアミンを用い、イミド樹脂を製造した。用いた押出機は口径15mmの噛合い型同方向回転式二軸押出機である。押出機の各温調ゾーンの設定温度を 230°C 、スクリー回転数300rpm、MS樹脂を1kg/hrで供給し、メチルアミンの供給量はMS樹脂に対して30重量部とした。ホッパーからMS樹脂を投入し、ニーディングブロックによって樹脂を溶融、充填させた後、ノズルからメチルアミンを注入した。反応ゾーンの末端にはシールリングを入れて樹脂を充填させた。反応後の副生成物および過剰のメチルアミンをベント口の圧力を -0.02MPa に減圧して脱揮した。押出機出口に設けられたダイスからストランドとして出てきた樹脂は、水槽で冷却した後、ペレタイザでペレット化した。得られた樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含量を表8に示す。

[0326] 得られたイミド樹脂を、塩化メチレン中に溶解し、約25%の樹脂溶液を調製した。得られた溶液をPETフィルム上に塗布、乾燥し、キャストフィルムを得た。得られたフィルムの厚さ、濁度、全光線透過率、位相差値を表9示す。

[0327] 以上から、得られたフィルムは、良好な耐熱性、透明性を有しており、また、後述する比較例7におけるポリカーボネート系のフィルムに比べ位相差値が小さく、位相差フィルムとして有用であることがわかる。

[0328] 得られたフィルムから、幅50mm、長さ150mmのサンプルを切り出し、延伸倍率10

0%で、ガラス転移温度より5℃高い温度で、延伸フィルムを作成した。得られたフィルムの厚み、位相差を表10に示す。

[0329] 以上から、得られたフィルムは、位相差フィルムとして必要な位相差が発現していることがわかる。

[0330] (実施例21)

メタクリル酸メチルースチレン共重合体として、新日鐵化学(株)製エスチレンMS-800を使用し、メチルアミンの供給量をMS樹脂に対して40重量部とした以外は、実施例20と同様に行った。得られた樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含量を表8に示す。

[0331] 得られたイミド樹脂を、実施例20と同様にして、キャストフィルムを作成した。得られたフィルムの厚さ、濁度、全光線透過率、位相差値を表9示す。

[0332] 以上から、得られたフィルムは、良好な耐熱性、透明性を有しており、また、後述する比較例7におけるポリカーボネート系のフィルムに比べ位相差値が小さく、位相差フィルムとして有用であることがわかる。

[0333] 実施例20と同様にして、延伸フィルムを作成した。得られたフィルムの厚み、位相差を表10に示す。

[0334] 以上から、得られたフィルムは、位相差フィルムとして必要な位相差が発現していることがわかる。

[0335] (実施例22)

メタクリル酸メチルースチレン共重合体として、塊状重合により重合したメタクリル酸メチルースチレン共重合体(メタクリル酸メチルとスチレンの仕込み重量比は90:10)を使用した以外は、実施例21と同様に行った。得られた樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含量を表8に示す。

[0336] 得られたイミド樹脂を、実施例20と同様にして、キャストフィルムを作成した。得られたフィルムの厚さ、濁度、全光線透過率、位相差値を表9示す。

[0337] 以上から、得られたフィルムは、良好な耐熱性、透明性を有しており、また、後述する比較例7におけるポリカーボネート系のフィルムに比べ位相差値が小さく、位相差フィルムとして有用であることがわかる。

[0338] 実施例20と同様にして、延伸フィルムを作成した。得られたフィルムの厚み、位相差を表10に示す。

[0339] 以上から、得られたフィルムは、位相差フィルムとして必要な位相差が発現していることがわかる。

[0340] (比較例7)

ポリカーボネート(帝人化成株式会社 C-1400、ガラス転移温度149℃)を、塩化メチレン中に溶解し、約15%の樹脂溶液を調製した。得られた溶液をPETフィルム上に塗布、乾燥し、キャストフィルムを得た。得られたフィルムの厚さ、濁度、全光線透過率、位相差値を表9示す。

[0341] (実施例23)

実施例20で得られたイミド樹脂フィルムの光弾性係数を測定したところ、 $2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ であった。一方、比較例7で得られたポリカーボネートフィルムの光弾性係数は、 $70 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ であった。

[0342] 以上から、イミド樹脂フィルムは光弾性係数が小さく、位相差フィルムとして有用なことがわかる。

[0343] [表8]

	イミド化率 (%)	ガラス転移温度 (℃)	スチレン含量 (%)
実施例20	58	132	40
実施例21	68	140	20
実施例22	70	160	10

[0344] [表9]

	フィルム厚さ (μm)	濁度 (%)	全光線透過率 (%)	位相差 (nm)
実施例20	58	0.6	91.0	0.4
実施例21	58	0.4	91.3	0.6
実施例22	56	0.9	90.9	0.4
比較例7	80	0.3	90.0	21

[0345] [表10]

	フィルム厚み (μm)	位相差 (nm)
実施例 20	37	80
実施例 21	33	126
比較例 22	35	90

[0346] (実施例24)

市販のメタクリル酸メチルースチレン共重合体(新日鐵化学(株)製エスチレンMS-600)から、イミド化剤としてメチルアミンを用い、イミド樹脂を製造した。用いた押出機は口径15mmの噛合い型同方向回転式二軸押出機である。押出機の各温度ゾーンの設定温度を230℃、スクリー回転数300rpm、MS樹脂を1kg/hrで供給し、メチルアミンの供給量はMS樹脂に対して30重量部とした。ホッパーからMS樹脂を投入し、ニーディングブロックによって樹脂を熔融、充満させた後、ノズルからメチルアミンを注入した。反応ゾーンの末端にはシールリングを入れて樹脂を充満させた。反応後の副生成物および過剰のメチルアミンをベント口の圧力を-0.02MPaに減圧して脱揮した。押出機出口に設けられたダイスからストランドとして出てきた樹脂は、水槽で冷却した後、ペレタイザでペレット化した。得られた樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含量を表11に示す。

[0347] 得られたイミド樹脂を、塩化メチレン中に溶解し、約25%の樹脂溶液を調製した。得られた溶液をPETフィルム上に塗布、乾燥し、キャストフィルムを得た。得られたフィルムの厚さ、濁度、全光線透過率を表12示す。

[0348] 以上から、得られたフィルムは、良好な耐熱性、透明性を有しており、位相差フィルムとして有用なことがわかる。

[0349] 得られたフィルムから、幅50mm、長さ150mmのサンプルを切り出し、延伸倍率50%、100%で、ガラス転移温度より5℃高い温度で、延伸フィルムを作成した。得られたフィルムの配向複屈折を表13に示す。

[0350] 以上から、実施例で得られたフィルムは、十分な負の固有複屈折を有することがわかる。

[0351] (実施例25)

メチルアミンの供給量をメタクリル酸メチルースチレン共重合体に対して20重量部とした以外は、実施例24と同様に実施した。得られた樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含量を表11に示す。

[0352] 得られたイミド樹脂から、実施例24と同様にして、キャストフィルムを作成した。得られたフィルムの厚さ、濁度、全光線透過率を表12示す。

[0353] 以上から、得られたフィルムは、良好な耐熱性、透明性を有しており、位相差フィルムとして有用なことがわかる。

[0354] 実施例24と同様に、延伸フィルムを作成した。得られたフィルムの配向複屈折を表13に示す。

[0355] 以上から、実施例で得られたフィルムは、十分な負の固有複屈折を有することがわかる。

[0356] (実施例26)

メタクリル酸メチルースチレン共重合体として、日本エイアンドエル(株)製アトレーテMS樹脂MM-70を使用し、MS樹脂を0.5kg/hrで供給し、メチルアミンの供給量をMS樹脂に対して40重量部とした以外は、実施例24と同様に行った。得られた樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含量を表11に示す。

[0357] 得られたイミド樹脂から、実施例24と同様にして、キャストフィルムを作成した。得られたフィルムの厚さ、濁度、全光線透過率を表12示す。

[0358] 以上から、得られたフィルムは、良好な耐熱性、透明性を有しており、位相差フィルムとして有用なことがわかる。

[0359] 実施例24と同様に、延伸フィルムを作成した。得られたフィルムの配向複屈折を表13に示す。

[0360] 以上から、実施例で得られたフィルムは、十分な負の固有複屈折を有することがわかる。

[0361] (比較例8)

メタクリル酸メチルースチレン共重合体として、新日鐵化学(株)製エスチレンMS-800を使用した以外は、実施例26と同様に行った。得られた樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含量を表11に示す。

[0362] 得られたイミド樹脂から、実施例24と同様にして、キャストフィルムを作成した。得られたフィルムの厚さ、濁度、全光線透過率を表12示す。

[0363] 実施例24と同様に、延伸フィルムを作成した。得られたフィルムの配向複屈折を表13に示す。

[0364] (実施例27)

実施例24で得られたフィルムの光弾性係数を測定したところ、 $2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ であった。以上から、得られたフィルムは、光弾性係数が小さく、位相差フィルムとして有用なことがわかる。

[0365] (実施例28)

実施例24で得られたフィルムから、柴山科学機械製作所製ラボ二軸延伸装置を用い、延伸倍率50%で、ガラス転移温度より20℃高い温度で、二軸延伸フィルムを作成した。得られた二軸延伸フィルムの厚み方向位相差Rthは-41.2nmであった。

[0366] 以上から、得られたフィルムは、厚み方向の位相差が発現していることがわかる。

[0367] [表11]

	イミド化率 (%)	ガラス転移温度 (℃)	スチレン含量 (%)
実施例 2 4	5 8	1 3 2	4 0
実施例 2 5	5 2	1 2 9	4 0
比較例 2 6	5 9	1 3 3	3 0
比較例 8	7 2	1 6 6	2 0

[0368] [表12]

	フィルム厚さ (μm)	濁度 (%)	全光線透過率 (%)
実施例 2 4	5 8	0. 6	9 1. 0
実施例 2 5	5 3	0. 4	9 1. 3
比較例 2 6	4 8	0. 5	9 1. 1
比較例 8	4 9	0. 9	9 0. 8

[0369] [表13]

	配向複屈折	
	50%延伸	100%延伸
実施例24	-1.9×10^{-3}	-3.4×10^{-3}
実施例25	-1.5×10^{-3}	-2.3×10^{-3}
比較例26	-9.3×10^{-4}	-1.7×10^{-3}
比較例8	-1.9×10^{-5}	2.0×10^{-5}

[0370] [実施例:イミド化メタクリル系樹脂組成物]

以下の製造例、実施例および比較例中の「部」は重量部、「%」は重量%を表す。
略号は、それぞれ下記の物質を表す。

BA:アクリル酸ブチル

MMA:メタクリル酸メチル

AIMA:アリルメタクリレート

CHP:クメンハイドロパーオキシド

tDM:ターシャリードデシルメルカプタン。

[0371] なお、以下の実施例および比較例で測定した物性の各測定方法は、次のとおりである。

[0372] (1)イミド化率の測定

得られた生成物のペレットをそのまま用い、SensIR Technologies社製TravelIRを用いて、室温にてIRスペクトルを測定した。得られたスペクトルより、 1720cm^{-1} のエステルカルボニル基に帰属される吸収強度に対する、 1660cm^{-1} のイミドカルボニル基に帰属される吸収強度の比から、イミド化率を求めた。ここで、イミド化率とは、全カルボニル基中のイミドカルボニル基の占める割合をいう。

[0373] (2)ガラス転移温度(Tg)

得られた生成物10mgを用いて、示差走査熱量計(DSC、(株)島津製作所製、DSC-50型)を用いて、窒素雰囲気下、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定し、中点法により決定した。

[0374] (3)配向複屈折

得られたイミド化メタクリル系樹脂組成物を塩化メチレンに溶解(樹脂濃度25wt%)

した後、PETフィルム上に塗布し、70℃からイミド化メタクリル系樹脂のT_gまで5℃/5minの条件にて昇温し、該T_gにて12Hr放置の条件にて乾燥してフィルム(厚み約50μm)を作製した。得られたフィルムから、幅50mm×長さ150mmのサンプルを切り出し、該T_g+5℃の温度にて、長さ方向に延伸倍率100%で一軸延伸して、延伸フィルムを作成した。得られた一軸延伸フィルムの長さ方向の中央部から35mm×35mmの試験片を切り出した。得られた試験片を、位相差測定装置(王子計測機器製、KOBRA-21ADH)を用い、温度23±2℃および湿度50±5%にて、波長590nmおよび入射角0°の条件で位相差を測定した。位相差測定値を、温度23℃±2℃、湿度60%±5%において、ミットヨ製デジマティックインジケーターを用いて測定した試験片の厚みで割った値を、配向複屈折とした。

[0375] (4) 透明性

得られたイミド化メタクリル系樹脂組成物を、Tダイ付き40ミリφ押出機を用いてダイス温度260℃で成形し、厚み100μmのフィルムを得た。得られたフィルムに対し、JIS K6714に準じ、温度23℃±2℃および湿度50%±5%にて、ヘイズ値を測定した。

[0376] (5) 二次加工性(耐折曲げ性)

(4)と同様の方法にて得られたフィルムを180度折り曲げて、折り曲げ部の変化を目視で評価した。

○:割れが認められない

×:割れが認められる。

[0377] (製造例1)メタクリル系樹脂組成物の製造

攪拌機付き8L重合装置に、以下の物質を仕込んだ。

脱イオン水	200部
ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム	0.25部
ソディウムホルムアルデヒドスルフォキシレート	0.15部
エチレンジアミン四酢酸-2-ナトリウム	0.005部
硫酸第一鉄	0.0015部

重合機内を窒素ガスで十分に置換し実質的に酸素のない状態とした後、内温を60

℃にし、表14中(1)に示したアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)の原料となる単量体混合物くすなわち、BA70%およびMMA30%からなる単量体混合物100部に対し、AlMA3部およびCHP0.2部からなる単量体混合物>30部を10部/時間の割合で連続的に添加し、添加終了後、さらに0.5時間重合を継続し、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)を得た。重合転化率は99.5%であり、平均粒子径は800Åであった。その後、ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム0.3部を仕込んだ後、内温を60℃にし、表14中(1)に示したメタクリル酸エステル系重合体(A)の原料となる単量体混合物くすなわち、BA27%、MMA70%およびスチレン3%からなる単量体混合物100部に対し、tDM0.3部およびCHP0.4部からなる単量体混合物>70部を10部/時間の割合で連続的に添加し、さらに1時間重合を継続し、メタクリル系樹脂組成物(C)を得た。重合転化率は99.0%であった。得られたラテックスを塩化カルシウムで塩析、凝固し、水洗、乾燥してメタクリル系樹脂組成物(C)の樹脂粉末(1)を得た。さらに、40ミリφベント付き単軸押出機を用いてシリンダ温度を230℃に設定して熔融混練を行い、ペレット化した。

[0378] (製造例2-7)

製造例1と同様に重合を行い、凝固、水洗、乾燥して得られたメタクリル系樹脂組成物(C)の樹脂粉末(2)-(7)を、40ミリφベント付き単軸押出機を用いてペレット化した。

[0379] (実施例29)

15mmφ噛合い型同方向回転式二軸押出機を用い、製造例1にて製造した樹脂粉末(1)をメタクリル系樹脂組成物(C)とし、メチルアミンをイミド化剤として、下記のように、イミド化メタクリル系樹脂組成物を製造した。メタクリル系樹脂組成物(C)を押出機のホッパーから吐出量1.5kg/時間の条件にて投入し、230℃に設定したニーディング・ゾーンに充填させた後、液添ポンプを用いてイミド化剤をメタクリル系樹脂組成物に対して10重量部注入した。反応後の副生成物および過剰のイミド化剤をベントロの圧力を-0.02MPaに減圧して脱揮した。押出機出口に設置したダイスから吐出された樹脂は、水槽で冷却した後、ペレタイザにてペレット化した。

[0380] 得られたイミド化メタクリル系樹脂組成物の種々の特性を評価し、その結果をイミド

化メタクリル系樹脂のイミド化率と併せて、表15に示した。

[0381] (実施例30～33および比較例9～11)

メタクリル系樹脂組成物の種類、または、イミド化剤の種類および供給量を表15に示したように変更した以外は、実施例29と同様に行った。すなわち、製造例2～7にて製造した樹脂粉末(2)～(7)をメタクリル系樹脂組成物(C)とし、メチルアミン又はシクロヘキシルアミンをイミド化剤として、実施例29と同様にイミド化メタクリル系樹脂組成物を製造した。なお、各実施例において用いた樹脂粉末及びイミド化剤は表15に示すとおりである。

[0382] 得られたイミド化メタクリル系樹脂組成物の種々の特性を評価し、その結果をイミド化メタクリル系樹脂のイミド化率と併せて、表15に示した。

[0383] [表14]

製造例	1	2	3	4	5	6	7
メタクリル系 樹脂組成物 (C)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
メタクリル酸 エステル系 重合体 (A)	重量部	70	80	90	80	70	80
	BA(%)	27	5	5	0	0	10
	MMA(%)	70	90	90	80	40	90
	St(%)	3	5	5	10	60	0
	tDM(部)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	CHP(部)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
アクリル酸 エステル系 架橋弾性体 粒子 (B)	重量部	30	20	10	20	30	20
	BA(%)	70	90	90	90	90	90
	MMA(%)	30	10	10	10	10	10
	AIMA(部)	3.0	3.0	2.0	1.0	3.0	3.0
	CHP(部)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20

[0384] [表15]

		実施例					比較例		
		29	30	31	32	33	9	10	11
メタクリル系 樹脂組成物 (C)		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(5)
St (%)		3	5	5	10	20	60	0	20
イミド化剤	種	メチルアミン	メチルアミン	シクロヘキシル アミン	シクロヘキシル アミン	シクロヘキシル アミン	メチルアミン	メチルアミン	シクロヘキシル アミン
	重量部	7	10	10	15	40	60	3	70
イミド化率 (%)		20	30	30	45	65	90	10	95
ガラス転移温度 (°C)		125	135	135	150	170	185	110	180
配向複屈折 ($\times 10^{-3}$)		-0.02	-0.04	0.05	0.03	0.03	0.08	0.05	2.53
透明性：ヘイズ (%)		0.4	0.5	0.5	0.5	0.6	12.5	0.6	4.04
二次加工性 (耐折曲げ性)		○	○	○	○	○	×	○	×

- [0385] 尚、発明を実施するための最良の形態の項においてなした具体的な実施態様または実施例は、あくまでも、本発明の技術内容を明らかにするものであって、そのような具体例にのみ限定して狭義に解釈されるべきものではなく、本発明の精神と次に記載する特許請求の範囲内で、いろいろと変更して実施することができるものである。

産業上の利用の可能性

- [0386] (作用・効果)

製造が容易で、安価であり、透明性や耐熱性に優れ、配向複屈折の制御が可能なイミド樹脂を提供できる。また本発明のイミド樹脂を用いることにより、透明・耐熱が求められる成形体への展開が可能であり、ガラス代替としても使用できる。

- [0387] また、本発明のイミド化メタクリル系樹脂組成物は、配向複屈折が小さく、二次加工性(耐折曲げ性)、透明性および耐熱性に優れる熱可塑性樹脂であることから、レンズ、液晶ディスプレイ用部材等の光学機器や自動車ヘッドライトカバー、計器カバー、サンルーフ等の車両用光学部品などの多くの成形体への展開が可能である。

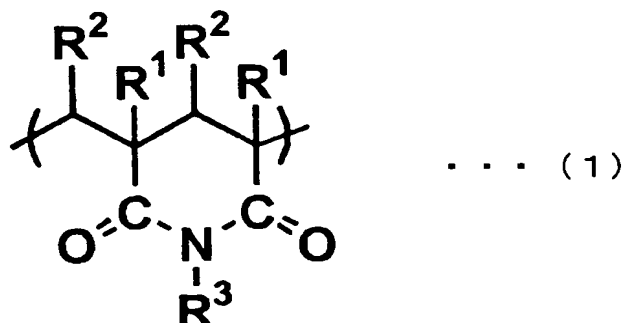
- [0388] また、製造が容易であり、耐熱性、強度、透湿性に優れ、かつ光弾性係数が十分に小さい偏光子保護フィルムおよびその製造方法を提供できる。

- [0389] また、製造が容易であり、透明性、耐熱性ならびに機械的特性に優れ、かつ、均一な位相差を有する位相差フィルムおよびその製造方法を提供できる。

請求の範囲

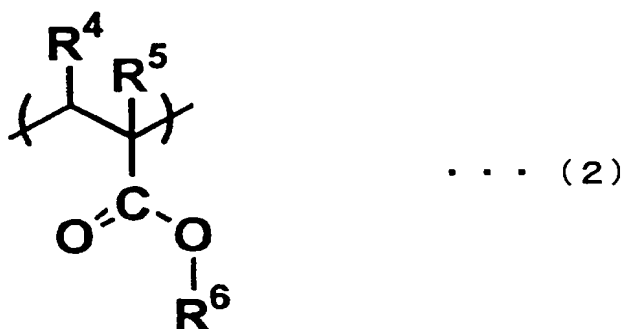
- [1] 下記一般式(1)で表される繰り返し単位と、下記一般式(2)で表される繰り返し単位と、下記一般式(3)で表される繰り返し単位とを含有するイミド樹脂であり、当該イミド樹脂の配向複屈折が $-0.1 \times 10^{-3} \sim 0.1 \times 10^{-3}$ であることを特徴とするイミド樹脂。

[化1]



(ここで、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^3 は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

[化2]



(ここで、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^6 は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

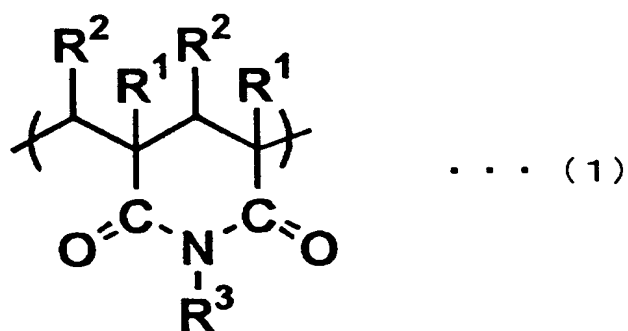
[化3]



(ここで、 R^7 は、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^8 は、炭素数6～10のアリール基を示す。)

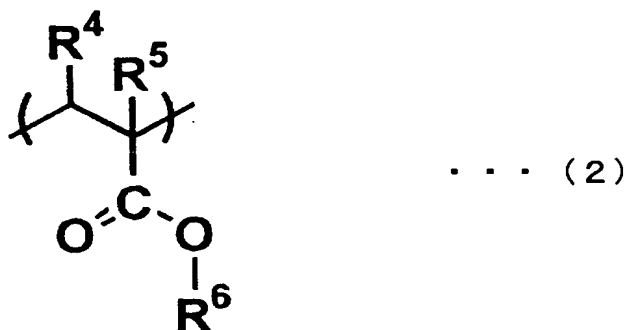
- [2] 配向複屈折が $-0.01 \times 10^{-3} \sim 0.01 \times 10^{-3}$ であることを特徴とする、請求の範囲1に記載のイミド樹脂。
- [3] 上記一般式(1)で示される繰り返し単位と、上記一般式(3)で示される繰り返し単位とのモル比が、1.0:1.0～4.0:1.0の範囲にあることを特徴とする、請求の範囲1に記載の偏光子保護フィルム。
- [4] 光弾性係数が $10 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 以下であることを特徴とする、請求の範囲1に記載のイミド樹脂。
- [5] ガラス転移温度が 120°C 以上であることを特徴とする請求の範囲1に記載のイミド樹脂。
- [6] 溶剤不在下にて、メタクリル酸メチルースチレン共重合体にイミド化剤を処理する方法により製造されたものであることを特徴とする、請求の範囲1に記載のイミド樹脂。
- [7] 溶剤存在下にて、メタクリル酸メチルースチレン共重合体にイミド化剤を処理する方法により製造されたものであることを特徴とする、請求の範囲1に記載のイミド樹脂。
- [8] 請求の範囲1～7の何れか1項に記載のイミド樹脂を主成分とする光学用樹脂組成物。
- [9] 請求の範囲8に記載の光学用樹脂組成物からなる成形体。
- [10] 下記一般式(1)で表される繰り返し単位と、下記一般式(2)で表される繰り返し単位と、下記一般式(3)で表される繰り返し単位とを含有するイミド樹脂であり、当該イミド樹脂が負の配向複屈折を有することを特徴とするイミド樹脂。

[化4]



(ここで、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1〜8のアルキル基を示し、 R^3 は、水素原子、炭素数1〜18のアルキル基、炭素数3〜12のシクロアルキル基、または炭素数6〜10のアリール基を示す。)

[化5]



(ここで、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1〜8のアルキル基を示し、 R^6 は、炭素数1〜18のアルキル基、炭素数3〜12のシクロアルキル基、または炭素数6〜10のアリール基を示す。)

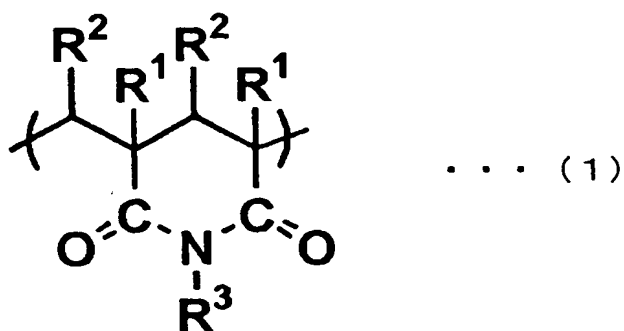
[化6]



(ここで、 R^7 は、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^8 は、炭素数6～10のアリール基を示す。)

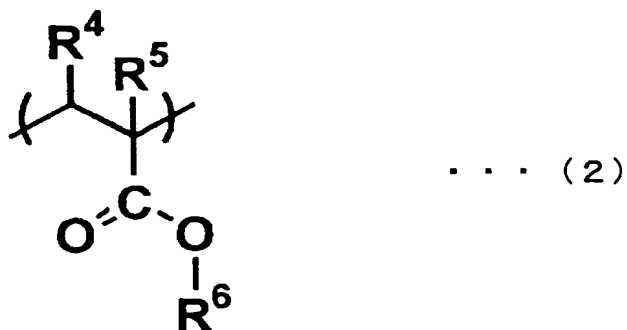
- [11] 配向複屈折が -0.15×10^{-3} 以下であることを特徴とする、請求の範囲10に記載のイミド樹脂。
- [12] 光弾性係数が $10 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 以下であることを特徴とする、請求の範囲10に記載のイミド樹脂。
- [13] ガラス転移温度が 120°C 以上であることを特徴とする請求の範囲10に記載のイミド樹脂。
- [14] 溶剤不在下にて、メタクリル酸メチルースチレン共重合体にイミド化剤を処理する方法により製造されたものであることを特徴とする、請求の範囲10に記載のイミド樹脂。
- [15] 溶剤存在下にて、メタクリル酸メチルースチレン共重合体にイミド化剤を処理する方法により製造されたものであることを特徴とする、請求の範囲10に記載のイミド樹脂。
- [16] 請求の範囲10～15の何れか1項に記載のイミド樹脂を主成分とする光学用樹脂組成物。
- [17] 請求の範囲16に記載の光学用樹脂組成物からなる成形体。
- [18] 下記一般式(1)で表される繰り返し単位と、下記一般式(2)で表される繰り返し単位と、下記一般式(3)で表される繰り返し単位とを含有するイミド樹脂であり、熔融粘度が1000～50000ポアズであることを特徴とするイミド樹脂。

[化7]



(ここで、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1〜8のアルキル基を示し、 R^3 は、水素原子、炭素数1〜18のアルキル基、炭素数3〜12のシクロアルキル基、または炭素数6〜10のアリール基を示す。)

[化8]



(ここで、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1〜8のアルキル基を示し、 R^6 は、炭素数1〜18のアルキル基、炭素数3〜12のシクロアルキル基、または炭素数6〜10のアリール基を示す。)

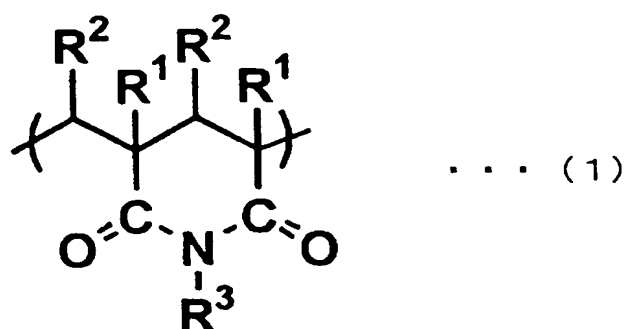
[化9]



(ここで、 R^7 は、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^8 は、炭素数6～10のアリール基を示す。)

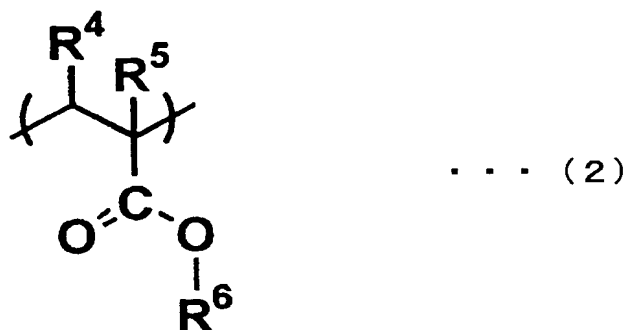
- [19] 当該イミド樹脂が正の配向複屈折を有することを特徴とする、請求の範囲18に記載のイミド樹脂。
- [20] 配向複屈折が 0.15×10^{-3} 以上であることを特徴とする、請求の範囲18に記載のイミド樹脂。
- [21] 光弾性係数が $10 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 以下であることを特徴とする、請求の範囲18に記載のイミド樹脂。
- [22] ガラス転移温度が 120°C 以上であることを特徴とする請求の範囲18に記載のイミド樹脂。
- [23] 溶剤不在下にて、メタクリル酸メチルースチレン共重合体にイミド化剤を処理する方法により製造されたものであることを特徴とする、請求の範囲18に記載のイミド樹脂。
- [24] 溶剤存在下にて、メタクリル酸メチルースチレン共重合体にイミド化剤を処理する方法により製造されたものであることを特徴とする、請求の範囲18に記載のイミド樹脂。
- [25] 請求の範囲18～24の何れか1項に記載のイミド樹脂を主成分とする、光学用樹脂組成物。
- [26] 請求の範囲25に記載の光学用樹脂組成物からなる成形体。
- [27] 下記一般式(1)で表される繰り返し単位と、下記一般式(2)で表される繰り返し単位と、下記一般式(3)で表される繰り返し単位とを含有するイミド樹脂からなることを特徴とする、偏光子保護フィルム。

[化10]



(ここで、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^3 は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

[化11]



(ここで、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^6 は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

[化12]

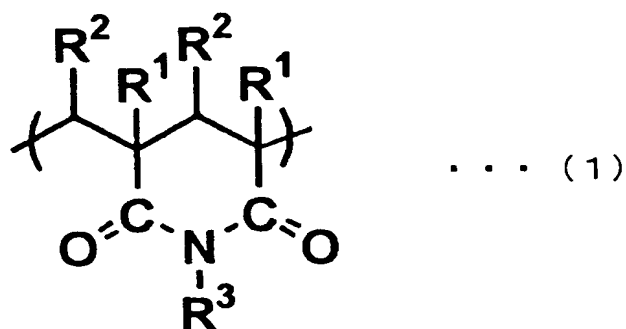


(ここで、 R^7 は、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^8 は、炭素数6～10のアリール基を示す。)

- [28] 上記イミド樹脂の配向複屈折が -0.1×10^{-3} 以上 0.1×10^{-3} 以下であることを特徴とする、請求の範囲27に記載の偏光子保護フィルム。
- [29] 上記イミド樹脂の配向複屈折が -0.1×10^{-4} 以上 0.1×10^{-4} 以下であることを特徴とする、請求の範囲27に記載の偏光子保護フィルム。
- [30] 上記イミド樹脂において、一般式(1)で示される繰り返し単位と、一般式(3)で示される繰り返し単位とのモル比が、1.0:1.0～4.0:1.0の範囲にあることを特徴とする、請求の範囲27に記載の偏光子保護フィルム。
- [31] 上記イミド樹脂の光弾性係数が $10 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲27に記載の偏光子保護フィルム。
- [32] 上記イミド樹脂のガラス転移温度が 120°C 以上であることを特徴とする請求の範囲27に記載の偏光子保護フィルム。
- [33] 請求の範囲27～32の何れか1項に記載の偏光子保護フィルムを用いた偏光板。
- [34] 下記一般式(1)で表される繰り返し単位と、下記一般式(2)で表される繰り返し単位と、下記一般式(3)で表される繰り返し単位とを含有するイミド樹脂をフィルム化する工程と、

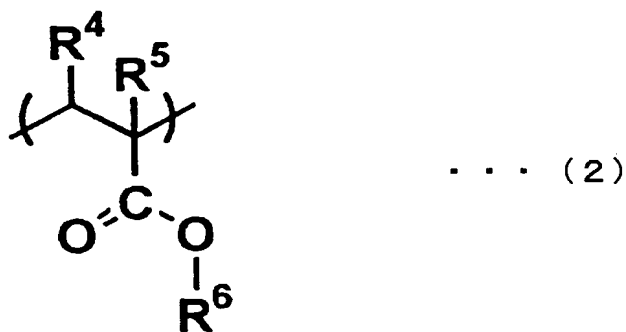
上記フィルム化したイミド樹脂を延伸する工程とを含むことを特徴とする、偏光子保護フィルムの製造方法。

[化13]



(ここで、R¹およびR²は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、R³は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

[化14]



(ここで、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、R⁶は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

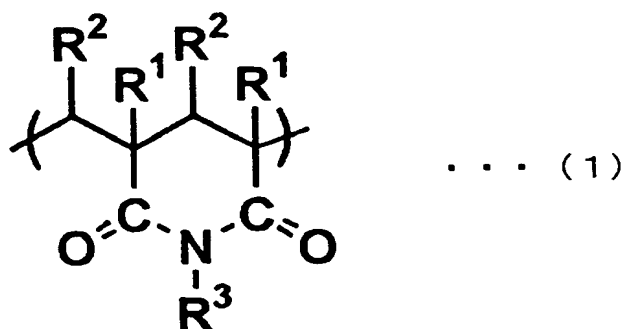
[化15]



(ここで、 R^7 は、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^8 は、炭素数6～10のアリール基を示す。)

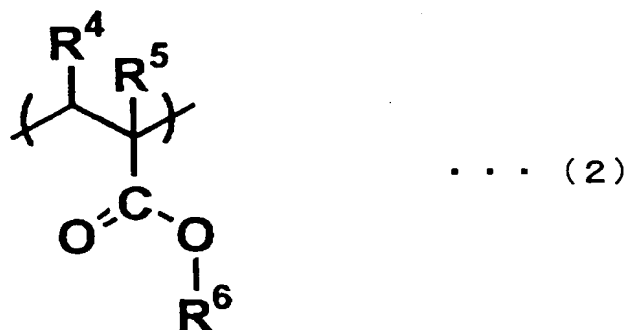
- [35] 上記イミド樹脂において、一般式(1)で示される繰り返し単位と、一般式(3)で示される繰り返し単位とのモル比が、1.0:1.0～4.0:1.0の範囲にあることを特徴とする、請求の範囲34に記載の偏光子保護フィルム。
- [36] 上記フィルム化する工程において、熔融押出法によってフィルム化することを特徴とする、請求の範囲34に記載の偏光子保護フィルムの製造方法。
- [37] 上記フィルム化する工程において、溶液流延法によってフィルム化することを特徴とする、請求の範囲34に記載の偏光子保護フィルムの製造方法。
- [38] 上記延伸する工程において、二軸延伸することを特徴とする、請求の範囲34に記載の偏光子保護フィルムの製造方法。
- [39] 下記一般式(1)で表される繰り返し単位と、下記一般式(2)で表される繰り返し単位と、下記一般式(3)で表される繰り返し単位とを含有するイミド樹脂からなることを特徴とする、位相差フィルム。

[化16]



(ここで、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1〜8のアルキル基を示し、 R^3 は、水素原子、炭素数1〜18のアルキル基、炭素数3〜12のシクロアルキル基、または炭素数6〜10のアリール基を示す。)

[化17]



(ここで、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1〜8のアルキル基を示し、 R^6 は、炭素数1〜18のアルキル基、炭素数3〜12のシクロアルキル基、または炭素数6〜10のアリール基を示す。)

[化18]

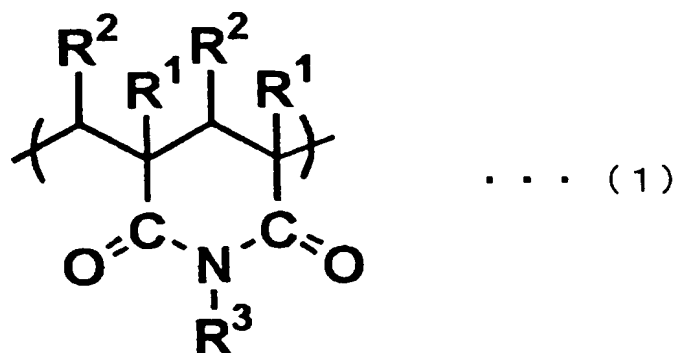


(ここで、 R^7 は、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^8 は、炭素数6～10のアリール基を示す。)

- [40] 上記イミド樹脂が負の配向複屈折を有することを特徴とする、請求の範囲39に記載の位相差フィルム。
- [41] 上記イミド樹脂の配向複屈折が -2×10^{-3} 以下であることを特徴とする、請求の範囲39に記載の位相差フィルム。
- [42] 上記イミド樹脂において、一般式(3)で表される繰り返し単位が20重量%～50重量%であることを特徴とする、請求の範囲39に記載の位相差フィルム。
- [43] 上記イミド樹脂の光弾性係数が $10 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲39に記載の位相差フィルム。
- [44] 上記イミド樹脂のガラス転移温度が 120°C 以上であることを特徴とする請求の範囲39に記載の位相差フィルム。
- [45] 下記一般式(1)で表される繰り返し単位と、下記一般式(2)で表される繰り返し単位と、下記一般式(3)で表される繰り返し単位とを含有するイミド樹脂をフィルム化する工程と、

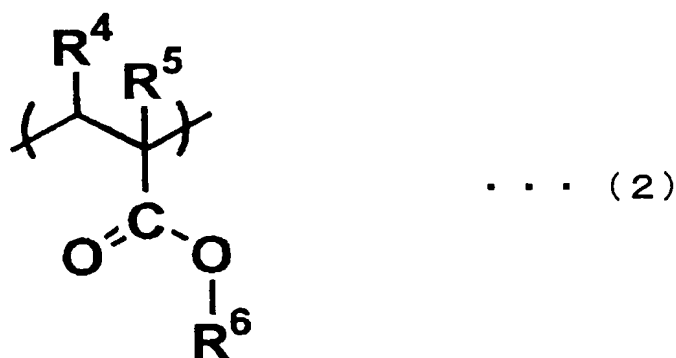
上記フィルム化したイミド樹脂を延伸する工程とを含むことを特徴とする、位相差フィルムの製造方法。

[化19]



(ここで、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1〜8のアルキル基を示し、 R^3 は、水素原子、炭素数1〜18のアルキル基、炭素数3〜12のシクロアルキル基、または炭素数6〜10のアリール基を示す。)

[化20]



(ここで、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1〜8のアルキル基を示し、 R^6 は、炭素数1〜18のアルキル基、炭素数3〜12のシクロアルキル基、または炭素数6〜10のアリール基を示す。)

[化21]



(ここで、 R^7 は、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^8 は、炭素数6～10のアリール基を示す。)

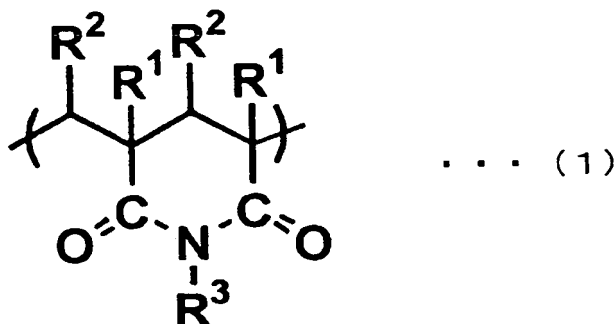
[46] 上記フィルム化する工程において、溶融押出法によってフィルム化することを特徴とする、請求の範囲45に記載の位相差フィルムの製造方法。

[47] 上記フィルム化する工程において、溶液流延法によってフィルム化することを特徴とする、請求の範囲45に記載の位相差フィルムの製造方法。

[48] 下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有し、実質的に配向複屈折を有さないイミド樹脂の製造方法であって、

下記一般式(2)で表される繰り返し単位と、15重量%以上40重量%以下の下記一般式(3)で表される繰り返し単位とを含有する樹脂を、イミド化剤で処理するイミド化工程を含むことを特徴とする、イミド樹脂の製造方法。

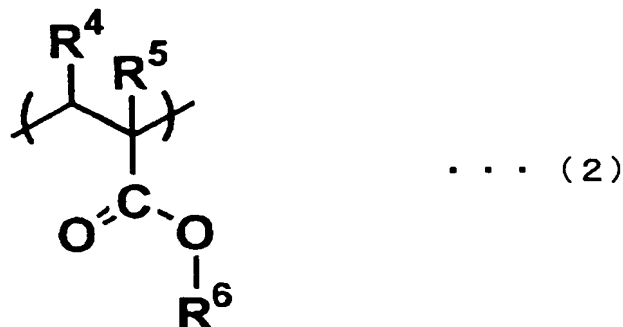
[化22]



(ここで、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^3 は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアル

キル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

[化23]



(ここで、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^6 は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

[化24]



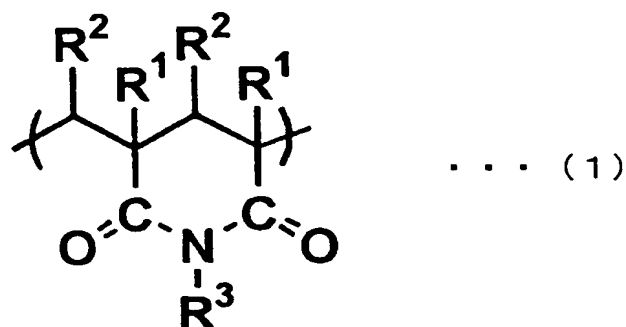
(ここで、 R^7 は、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^8 は、炭素数6～10のアリール基を示す。)

[49] 上記イミド化工程において、一般式(1)で示される繰り返し単位と、一般式(3)で示される繰り返し単位とのモル比が、1.0:1.0～4.0:1.0の範囲になるように、上記樹脂をイミド化剤で処理することを特徴とする、請求の範囲48に記載のイミド樹脂の製造方法。

[50] 下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有し、負の配向複屈折を有するイミド樹脂の製造方法であって、

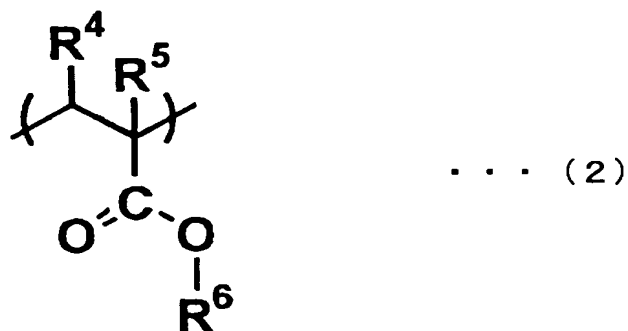
下記一般式(2)で表される繰り返し単位と、20重量%以上50重量%以下の下記一般式(3)で表される繰り返し単位とを含有する樹脂を、イミド化剤で処理するイミド化工程を含むことを特徴とする、イミド樹脂の製造方法。

[化25]



(ここで、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1〜8のアルキル基を示し、 R^3 は、水素原子、炭素数1〜18のアルキル基、炭素数3〜12のシクロアルキル基、または炭素数6〜10のアリール基を示す。)

[化26]



(ここで、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1〜8のアルキル基を示し、 R^6 は、炭素数1〜18のアルキル基、炭素数3〜12のシクロアルキル基、または炭素数6〜10のアリール基を示す。)

[化27]



(ここで、 R^7 は、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^8 は、炭素数6～10のアリール基を示す。)

- [51] アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)の存在下においてメタクリル酸エステル系重合体(A)を共重合することにより得られるメタクリル系樹脂組成物(C)を、イミド化剤で処理することにより改質されたイミド化メタクリル系樹脂組成物であって、

上記メタクリル酸エステル系重合体(A)が、メタクリル酸アルキルエステル50～99重量%、アクリル酸アルキルエステル0～49重量%および芳香族ビニル単量体1～50重量%を含む単量体混合物を重合して得られる重合体であり、

上記アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)が、アクリル酸アルキルエステル50～100重量%、およびメタクリル酸アルキルエステル50～0重量%を含む単量体混合物(b)と1分子あたり2個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体とを重合して得られる共重合体であることを特徴とするイミド化メタクリル系樹脂組成物。

- [52] 配向複屈折が -0.1×10^{-3} ～ 0.1×10^3 であることを特徴とする、請求の範囲51に記載のイミド化メタクリル系樹脂組成物。

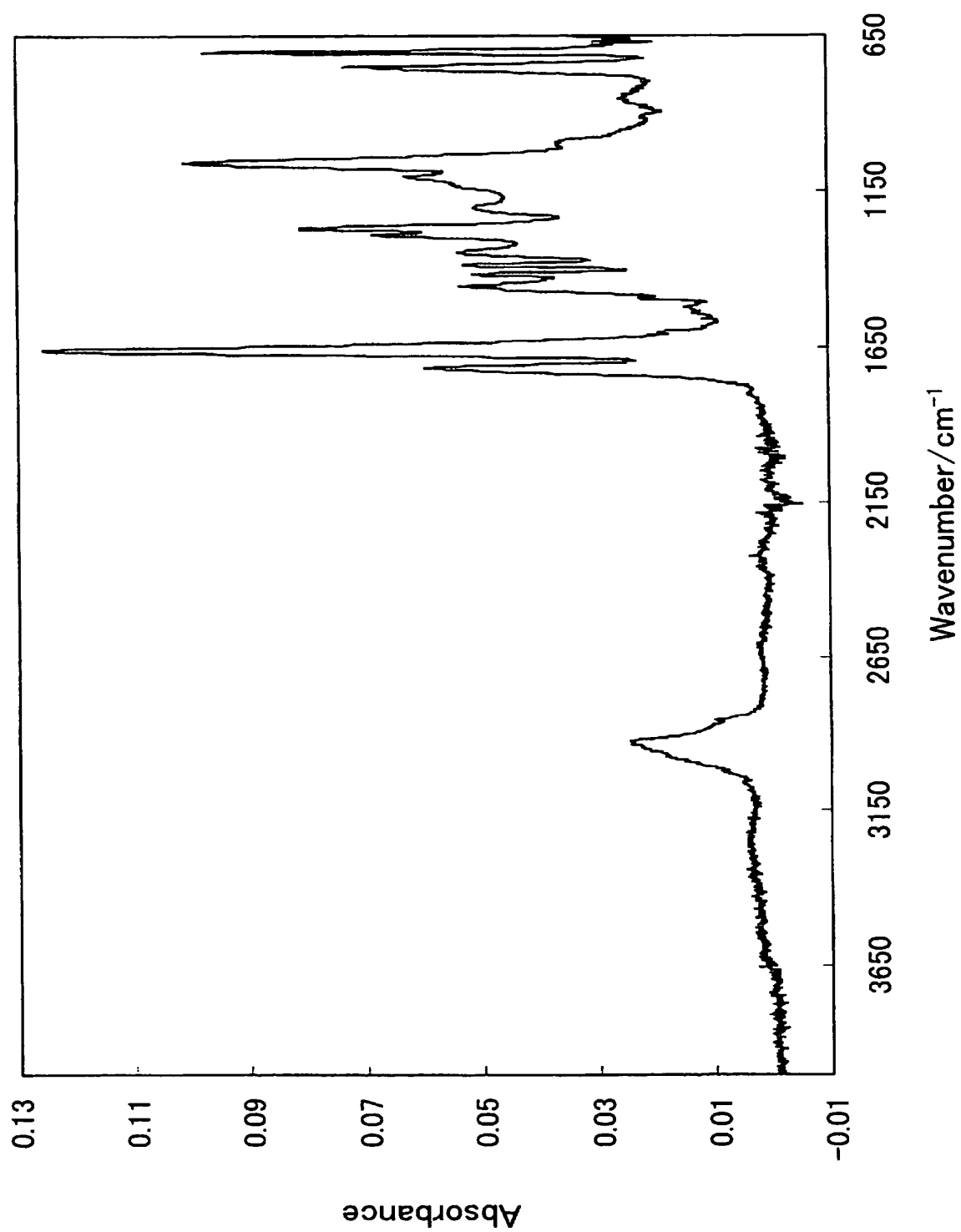
- [53] ガラス転移温度が120℃以上であることを特徴とする、請求の範囲51に記載のイミド化メタクリル系樹脂組成物。

- [54] 請求の範囲51～53の何れか1項に記載のイミド化メタクリル系樹脂組成物からなる成形体。

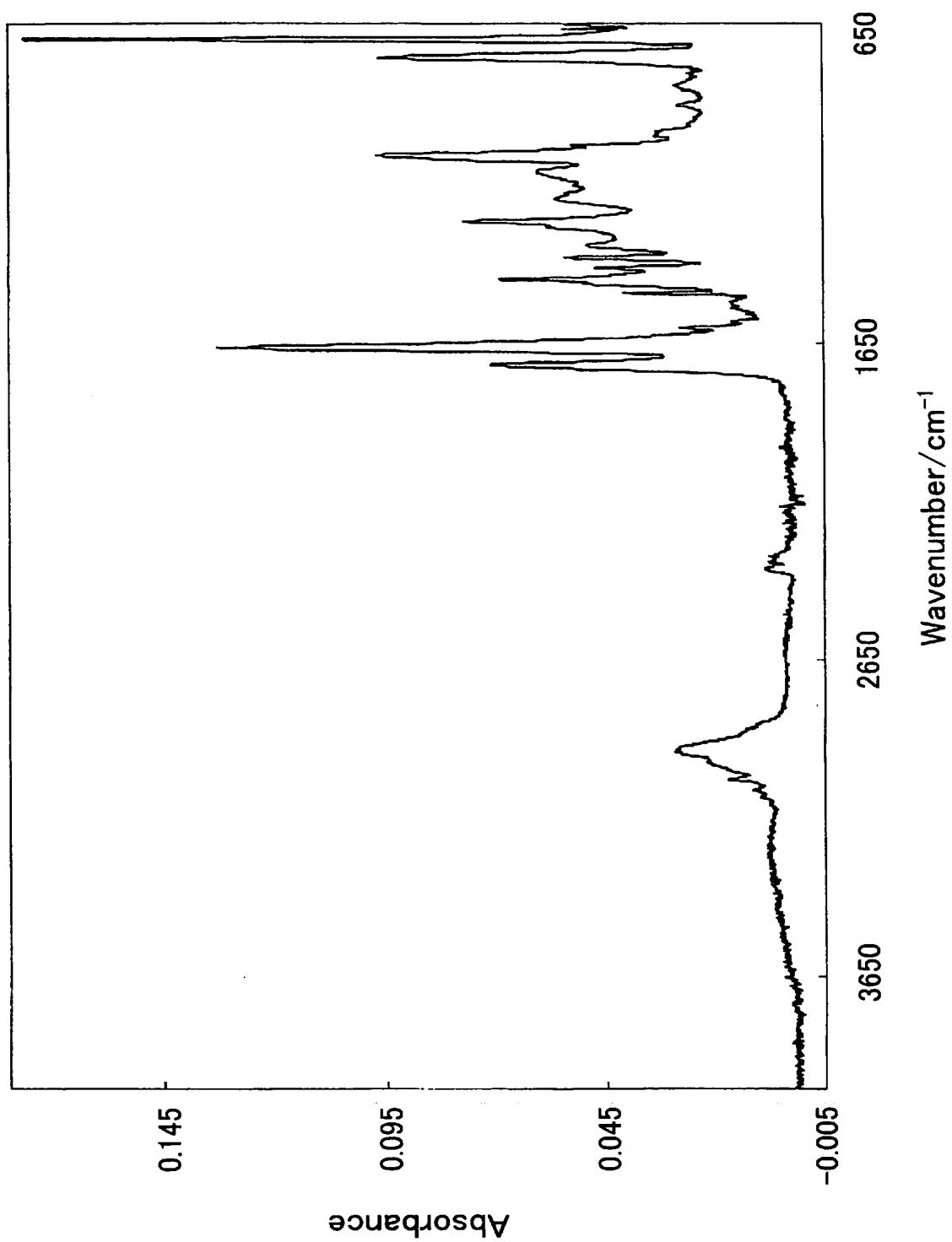
- [55] 請求の範囲51～53の何れか1項に記載のイミド化メタクリル系樹脂組成物を成形してなるフィルム。

- [56] 請求の範囲55に記載のフィルムを金属またはプラスチックに積層してなる積層品。

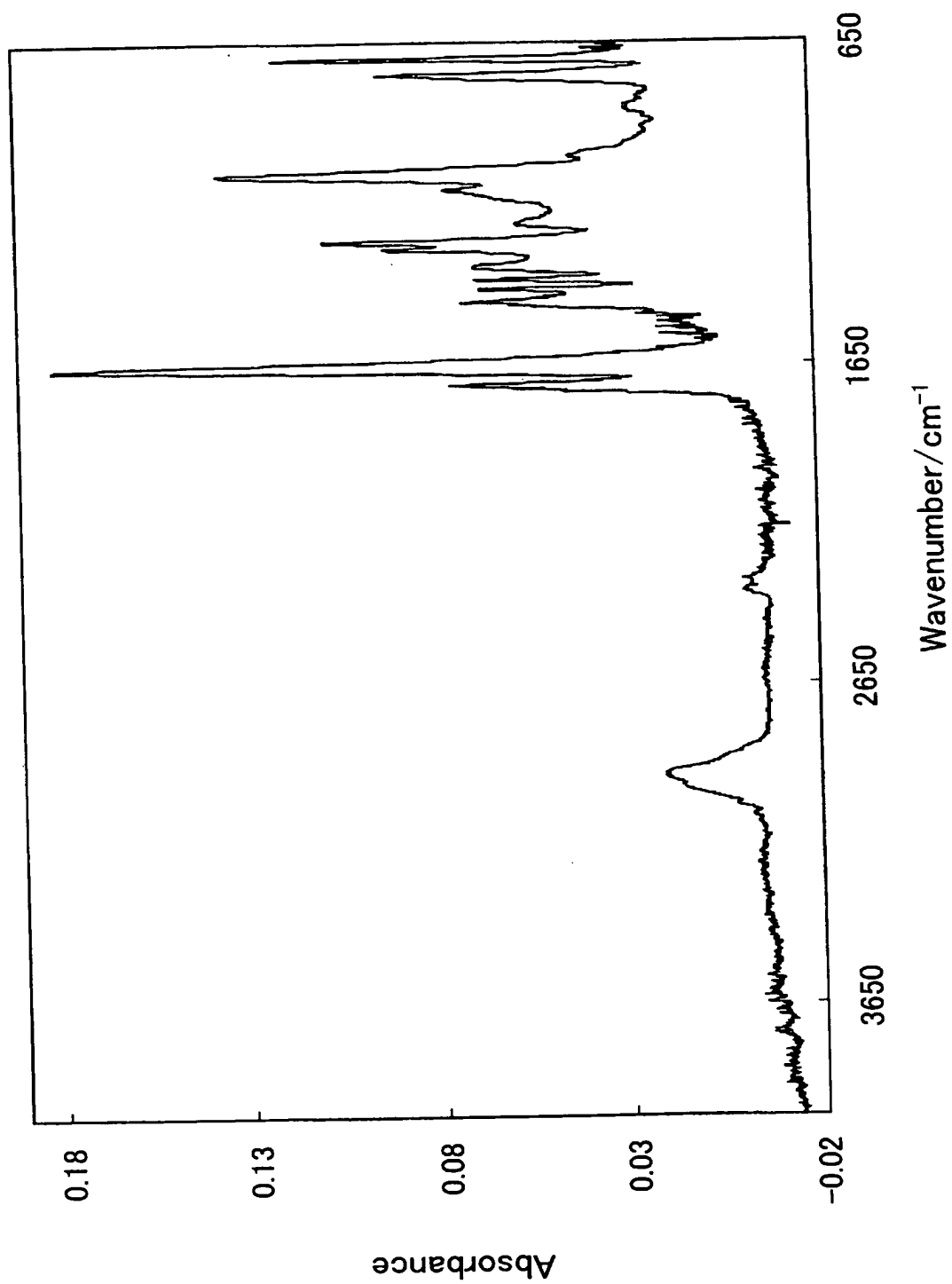
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017878

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F8/48, C08F212/08, C08F220/10, C08F265/06, G02B5/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F8/48, C08F8/30-8/32, C08F212/08, C08F220/10, C08F265/06, G02B5/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI (DIALOG), CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-365507 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 10 December, 1992 (10.12.92), Claims; Par. Nos. [0008] to [0059]; example 10 & EP 234726 A2 & US 4745159 A	1-9, 18, 25, 26-38, 48, 49
X	JP 62-41205 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 23 February, 1987 (23.02.87), Claims; page 2, upper right column, lines 7 to 13; page 5, lower left column, line 12 to lower right column, line 8; example 11 (Family: none)	1-9, 18, 25, 26-38, 48, 49
X	JP 2-158614 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 19 June, 1990 (19.06.90), Claims; examples 3, 12 & EP 373610 A2 & US 5132371 A	10-18, 25, 26, 50

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 January, 2005 (25.01.05)

Date of mailing of the international search report
08 February, 2005 (08.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017878

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-100321 A (Toray Industries, Inc.), 15 April, 1997 (15.04.97), Claims; examples 1, 2 (Family: none)	1-50
A	US 5094807 A (The Dow Chemical Co.), 10 March, 1992 (10.03.92), Claims; table 1 & WO 92/4386 A1	1-50
A	US 4755565 A (E.I.Du Pont de Nemours and Co.), 05 June, 1988 (05.06.88), Claims (Family: none)	51-56

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F8/48、C08F212/08、C08F220/10、C08F265/06、
G02B5/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F8/48、C08F8/30-8/32、C08F212/08、
C08F220/10、C08F265/06、G02B5/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG)
CA (STN)
REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 4-365507 A (三菱レイヨン株式会社) 199 2.12.10, 特許請求の範囲、【0008】、【0059】段落、実施 例10 & EP 234726 A2 & US 4745159 A	1-9, 18, 25, 26-38, 48, 49
X	JP 62-41205 A (三菱レイヨン株式会社) 198 7.02.23, 特許請求の範囲、第2頁右上欄第7行から第13 行、第5頁左下欄第12行から右下欄第8行、実施例11 (ファミリーなし)	1-9, 18, 25, 26-38, 48, 49

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

*. 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.01.2005

国際調査報告の発送日

08.2.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮本・純

4J

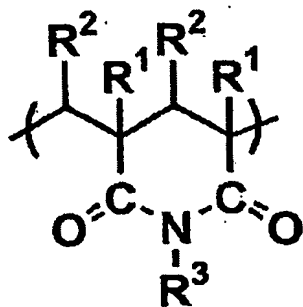
3041

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

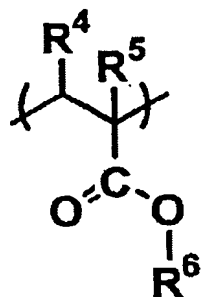
C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2-158614 A (三菱レイヨン株式会社) 199 0.06.19, 特許請求の範囲、実施例3、12 & EP 373610 A2 & US 5132371 A	10-18, 25, 26, 50
A	J P 9-100321 A (東レ株式会社) 1997.04. 15, 特許請求の範囲、実施例1、2 (ファミリーなし)	1-50
A	US 5094807 A (The Dow Chemical Company) 199 2.03.10, 特許請求の範囲、TABLE 1 & WO 92/4386 A1	1-50
A	US 4755565 A (E. I. Du Pont de Nemours and Compa ny) 1988.06.05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	51-56

第IV欄 要約 (第1ページの5の続き)

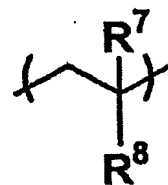
本発明に係るイミド樹脂は、下記一般式 (1) で表される繰り返し単位と、下記一般式 (2) で表される繰り返し単位と、下記一般式 (3) で表される繰り返し単位とを含有することを特徴とする。



(1)



(2)



(3)

(ここで、R¹およびR²は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、R³は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。R⁴およびR⁵は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、R⁶は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。R⁷は、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示し、R⁸は、炭素数6～10のアリール基を示す。)